VISIT…

LANZAROTE Caliente.COM

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

~ КЛАССИКИ НАУКИ ~



Л. А. ЧУГАЕВ

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

АКАД. Н. М. ЖАВОРОНКОВА

ПРОФ. Ю. И. СОЛОВЬЕВА



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979

Л. А. ЧУГАЕВ

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

СТАТЬИ
1907–1926



ЛЕНИНГРАД
«НАУКА»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1979

СЕРИЯ «КЛАССИКИ НАУКИ»

Серия основана академиком *С. И. Вавиловым*

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ:

Б. Н. Делоне, П. Е. Дзялошинский (заместитель председателя), *А. Ю. Ишлинский, П. Л. Капица* (председатель), *С. П. Капица, Б. М. Кедров, П. Л. Кнунянц, А. Н. Колмогоров, С. Р. Микулинский, А. А. Михайлов, Л. С. Полак, Я. А. Смородинский,* |*Р. В. Хохлов*|, *В. А. Энгельгардт, А. Л. Яншин*

УДК 541.4

Книга содержит труды Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений, послужившие основой для развития новых направлений в неорганической и аналитической химии. Читатель будет иметь возможность проследить за истоками и формированием правила циклов, получившего широкое распространение и всеобщее признание, а также познакомиться со статьями, посвященными открытию амидореакции и реакции диметилглиоксима с никелем — «реакции Чугаева». Публикуемые материалы свидетельствуют о том, что начало систематическим исследованиям термических превращений комплексных соединений было положено Л. А. Чугаевым. Особенно большое внимание в своих работах он уделял химии комплексных соединений платиновых металлов. Интерес к этим исследованиям резко возрос в настоящее время в связи с использованием соединений платины и ее спутников в гомогенном катализе и в качестве антиканцерогенных препаратов. Труды Л. А. Чугаева являются фундаментом начинающей ныне бурно развиваться бионеорганической химии. В книгу включены примечания и комментарии, показывающие, какое развитие получило наследие Л. А. Чугаева в трудах его учеников и последователей, а также статья академика Н. М. Жаворонкова «Научное наследие Льва Александровича Чугаева».

Книга рассчитана на химиков — научных работников, аспирантов, студентов — и других специалистов, интересующихся химией комплексных соединений и историей науки.

Составители:

д-р хим. наук Ю. Н. Кукушкин,

д-р хим. наук Р. Н. Щелоков, И. И. Кукушкина

Ч $\frac{20502\text{-}518}{055(02)\text{-}79}$ 179-78

© Издательство «Наука», 1979 г.

ОТ РЕДАКЦИИ

Научное наследие выдающегося русского ученого Льва Александровича Чугаева составляет более 400 статей и докладов по органической химии, биохимии, химии комплексных соединений, а также по истории химии. Труды Л. А. Чугаева опубликованы в различных журналах как русских, так и иностранных. Часть материалов сохранилась в необработанном виде в архиве.

В 1954—1955 гг. Издательством Академии наук СССР были опубликованы избранные труды Л. А. Чугаева в трех томах. В них вошли классические работы в области органической, неорганической и физической химии.

Л. А. Чугаева по праву называют основоположником координационной химии в нашей стране. Он является также одним из признанных начинателей нового направления в аналитической химии — применения органических реактивов для качественного и количественного анализа. Его труды по химии комплексных соединений можно рассматривать как истоки развития этих двух важных отраслей современной химии.

Настоящее издание предпринято с целью опубликования в одной книге всех наиболее ценных трудов Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений.

В книге работы расположены в хронологическом порядке. Издание открывается докторской диссертацией, сохранившей до настоящего времени важное теоретическое и практическое значение. В диссертации излагаются исследования по химии комплексных соединений имидов и глиоксиминов различных металлов. В ней были сделаны, по крайней мере, два открытия, которые вошли в сокровищницу мировой химической науки. Во-первых, было сформулировано «правило циклов» и, во-вторых, была открыта чувствительная реакция на никель, которая по праву носит имя Л. А. Чугаева.

После докторской диссертации помещены другие работы Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений. Каждая статья обозначена годом первого издания и номером по порядку.

Статьи Л. А. Чугаева часто публиковались в нескольких научных журналах (как в русских, так и в иностранных) без существенных изменений или с небольшими дополнениями, внесенными автором. Составители включили в настоящее издание статьи по их первой публикации. В тех случаях, когда это представляло интерес, в подстрочный текст внесены дополнения (с соответствующим примечанием) из после-

дующих изданий. Переводы статей из иностранных журналов взяты из трехтомника избранных трудов Л. А. Чугаева, но сверены с иностранным вариантом.

Тексты трудов полностью сохранены, поскольку они имеют не только научное, но и историческое значение. Исправлены лишь опечатки, недосмотры или явные ошибки, связанные с оформлением статей и набором их в типографии. Несмотря на то что язык химических работ за прошедшие годы сильно изменился, в тексте в основном сохранена номенклатура и терминология, которой пользовался Л. А. Чугаев, например: атомность вместо валентность и молекула (мол.) вместо моль, давление дано в мм вместо мм рт. ст. и т. д. В некоторых случаях составители позволили себе дать современное написание названий соединений.

Списки литературы проверены и уточнены. Во многих случаях в литературных ссылках Л. А. Чугаев не приводил года издания журнала. Годы изданий были введены составителями без особых указаний.

Расшифрованные слова или выражения включены в текст в квадратных скобках. Примечания составителей, помещенные в тексте, имеют отметку *Прим. ред.* Некоторые примечания заимствованы из трехтомника избранных трудов Л. А. Чугаева.

После работ Л. А. Чугаева в настоящем издании помещены комментарии к некоторым страницам. В ряде случаев они имели целью пояснить современное состояние того или иного вопроса, затронутого Л. А. Чугаевым.

Комментарии написаны д-рами химических наук Ю. Н. Кукушкиным и Р. Н. Щелоковым.

В приложении к настоящему изданию дана статья академика Н. М. Жаворонкова о вкладе Л. А. Чугаева в развитие современной науки и промышленности, а также помещена библиография трудов ученого по химии комплексных соединений и приведен список публикаций о Л. А. Чугаеве.

Книга снабжена указателем имен, встречающихся в научных трудах Л. А. Чугаева. У Л. А. Чугаева, как правило, не приводятся инициалы ученых, на которых он ссылается в своих статьях. Составителям в ряде случаев не удалось восстановить этот пробел, поэтому фамилии некоторых ученых указываются в том виде, как они даны в трудах Л. А. Чугаева.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ *

Докторская диссертация

ВВЕДЕНИЕ

В настоящем труде изложены результаты экспериментальных исследований, предпринятых мною за последние годы [1] и посвященных выяснению некоторых сторон вопроса о химической природе и об условиях образования комплексных соединений.

Главная часть фактической стороны дела изложена в двух первых главах, в которых содержится описание и приведены результаты ближайшего исследования двух открытых нами новых классов комплексных соединений, а также некоторых других соединений родственного характера. Третья глава посвящена обобщению некоторых выводов, вытекающих из первых двух. В заключении резюмируются главные итоги исследования.

Фактический материал, заключающийся в этом сочинении, объединяется прежде всего одной основной задачей, одной руководящей мыслью, которая не покидала меня в течение всей работы. Мне представлялось возможным на почве новых фактов лучше и точнее обосновать отчасти уже раньше намечавшуюся точку зрения, согласно которой комплексные соединения во многих отношениях проявляют известные черты аналогии с соединениями углерода, составляющими предмет изучения органической химии. Эта аналогия и подтверждается в настоящем исследовании с различных сторон новыми данными. С указанной точки зрения весьма важным является то обстоятельство, что созданное Кекуле понятие циклической связи атомов, оказавшееся столь плодотворным для изучения обширнейших областей органических соединений, вполне приложимо и к соединениям комплексного характера. Мы видим, что не только возникновение цикла при образовании комплексных соединений оказывает весьма заметное влияние на прочность этих последних, но и самый харак-

---

* М., 1906. (Диссертация защищена на физико-математическом факультете Московского университета 21 декабря 1906 г. — *Прим. ред.*).

[1] Прежние сообщения см.: Ber., 1904, **37**, 1479; 1905, **38**, 2520, 2899; Z. anorg. Chem., 1905, **46**, 160; проток. засед. РФХО за 1904 г. № 4 и 5, за 1905 г. № 2, 3, 5 и 6 за 1906 г. № 5; Работы из хим. лабор. Бактер. ин-та [Моск. ун-та], 1904, вып. **1**.

тер цикла является существенным условием образования комплексной частицы. Равным образом констатирована определенная связь между стереохимической конфигурацией компонентов и способностью их к образованию циклического комплекса.

В эту же область обобщений следует до известной степени отнести и выясненную в нашей работе зависимость между характером замещения данного амина и способностью его к комплексообразованию.

Другим объединяющим началом в нашем исследовании является координационная теория А. Вернера.

Все описанные здесь соединения прекрасно укладываются в рамки этой теории, а некоторые факты, выдвигаемые ниже, могут считаться существенным подтверждением взглядов цюрихского ученого и опровержением далеко не всегда правильных критических нападок на координационную теорию со стороны Иергенсена и его школы.

Я мог бы сказать больше: теория Вернера в течение этой работы не раз служила мне путеводной нитью, много содействовавшей выяснению не только довольно сложного состава некоторых полученных мною соединений (диоксиминокобальтиаков и пр.), но и в особенности их химической природы и строения. Не свободная от некоторых противоречий, она еще раз оказалась незаменимой рабочей гипотезой.

В заключение еще несколько слов о характере изложения. Как уже было упомянуто, предлагаемый труд — по существу экспериментальный. Этим обстоятельством объясняется отсутствие в нем сколько-нибудь подробного изложения различных взглядов и теорий по вопросу о природе и строении комплексных соединений. Приводя литературные данные, мы ограничивались только самыми необходимыми, имеющими непосредственное отношение к предмету экспериментального исследования.

Настоящая работа сделана в лаборатории органической химии Московского технического училища.

Москва, май 1906 г.

Глава 1

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ИМИДОВ *

Одним из важнейших вопросов, тесно связанных с теорией комплексных соединений, является вопрос о природе кислотных и основных остатков и частиц, которые обладают способностью входить в состав комплексной молекулы в качестве ее компонентов.

Останавливаясь ближе на радикалах кислотного характера, мы видим, что они далеко не в одинаковой степени проявляют тенденцию к образо-

* Эта глава была напечатана в виде отдельной статьи в ЖРФХО, 1907, 39, 1262. — *Прим. ред.*

ванию комплексов и природой своей в значительной мере влияют на прочность этих последних.

Обширная литература[2] по систематике комплексных соединений изобилует фактами подобного рода. Так, остаток NO_2 во множестве случаев оказывается более склонным к образованию прочных комплексов, нежели хлор и бром, которым, в свою очередь, уступает в указанном отношении остаток азотной кислоты NO_3.

Равным образом в целом ряде случаев весьма прочные комплексные соединения образуются при участии остатков родановой,[3] цианистоводородной и щавелевой кислот (SCN, CN, C_2O_4), между тем как многие другие органические кислоты не обладают этой особенностью, и т. д., и т. д.

С другой стороны, между теми компонентами комплексной молекулы, которые играют в ней роль оснований, каковы, например, аммиак, органические амины, гидроксильные соединения (вода, спирты), сульфиды и пр., также сказывается большое разнообразие по отношению к тенденции их образовывать комплексы и по отношению к степени прочности этих последних.

Для того чтобы разобраться в причинах, обусловливающих подобные различия, необходимо расширить запас фактического материала и особенно важно подвергнуть ближайшему изучению те случаи, в которых наблюдается наличность факторов, несомненно благоприятствующих образованию комплексных соединений.

С этой точки зрения довольно значительный интерес представляют описанные ниже двойные соединения металлических производных органических имидов с аммиаком и аминами. По своей характерности, по весьма большому числу представителей, а также по значительной прочности соединения эти среди многих других производных тех же металлов занимают совершенно исключительное положение.

Существование таких соединений заставляет нас признать в группировке атомов $\left.\begin{matrix}-CO\\-CO\end{matrix}\right>NH$ один из тех остатков, которые, обладая слабокислыми свойствами, обнаруживают особую тенденцию к образованию комплексов.

Ближайшему ознакомлению с металлическими производными органических имидов мы и посвятим первую главу настоящего труда.

Кислотные свойства имидной группы, проявляющиеся в тех случаях, когда она бывает связана с некоторыми электроотрицательными остатками, как известно, особенно резко выражены в азотистоводородной

---

[2] См., например, у Даммера: Handbuch der anorganischen Chemie. (У Л. А. Чугаева том справочника не указан. — *Прим. ред.*). Особенно много сюда относящегося материала — среди кобальтиаковых соединений. Подробнее и с более общей точки зрения вопрос о факторах, определяющих условия образования и степень прочности комплексных соединений, будет разобран в одной из следующих глав. Там же будет приведена и соответствующая литература.

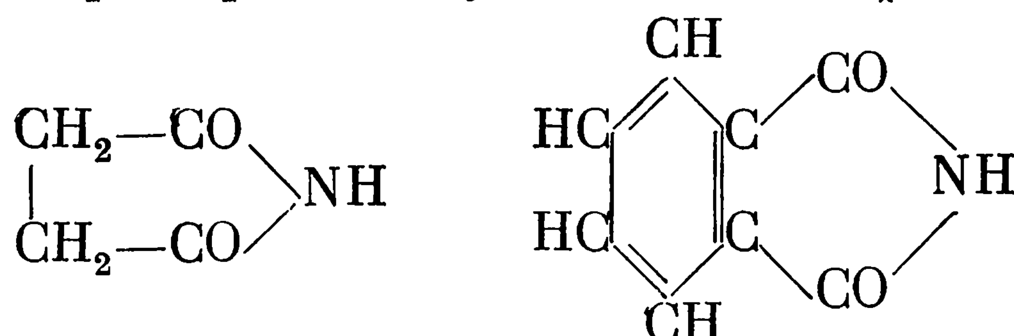
[3] Более правильное название — роданистоводородная кислота. — *Прим. ред.*

кислоте Курциуса[4] $\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix}\!\!>\!NH$, которая по величине своей константы[5] приближается к органическим кислотам, особенно к уксусной.

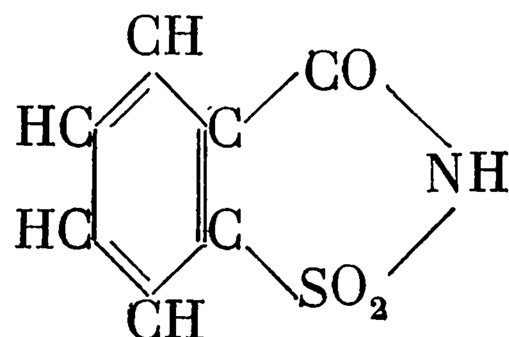
Но еще гораздо раньше, чем было открыто это замечательное вещество, стало известно, что водород имидной группы во многих органических соединениях обладает способностью замещаться металлом и давать ряд солеобразных соединений.

Всего яснее эта способность сказывается в имидах двухосновных органических кислот: и здесь металлические производные нередко обладают значительной степенью устойчивости, напоминая соли настоящих карбоновых кислот.

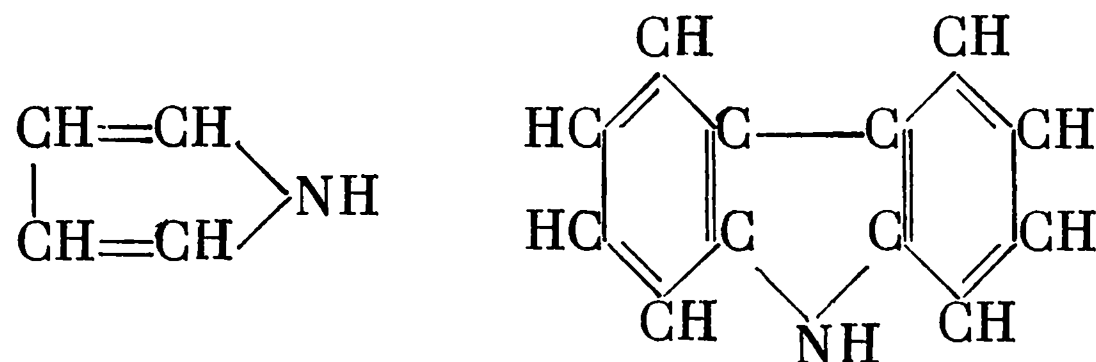
Таковы, например, дериваты сукцинимида и фталимида



Кислые свойства имидного водорода еще усиливаются при замене в вышеприведенных соединениях одной из карбонильных групп остатком SO_2, например, в сахарине:



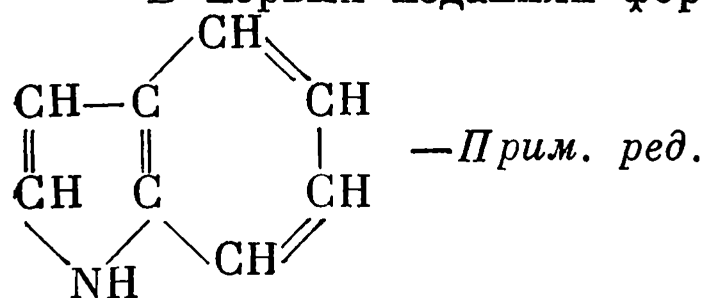
Значительно менее резко выражены, но все же достаточно ясны кислые свойства имидного водорода в таких соединениях, как пиррол или карбазол[6]



[4] В настоящее время азотистоводородной кислоте приписывают строение $H—N{=}{=}N{\equiv}N$. — *Прим. ред.*

[5] Имеется в виду константа электролитической диссоциации. — *Прим. ред.*

[6] В первых изданиях формула карбазола дана неверно, как



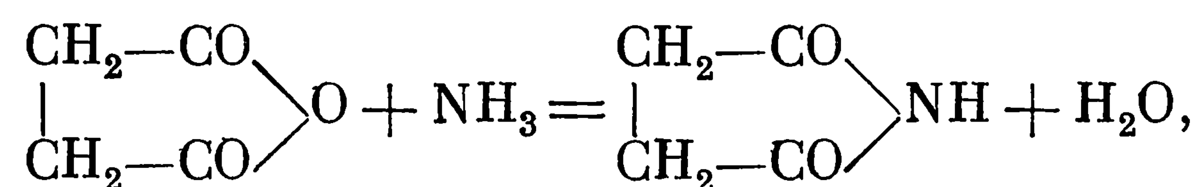
—*Прим. ред.*

в которых имидная группа связана с углеводородным остатком и образует вместе с этим последним частицу, построенную по «ароматическому» типу.

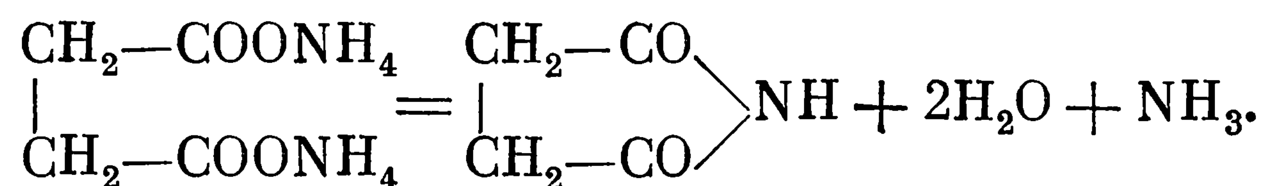
Среди органических имидов до сих пор наиболее подробно изученным вообще и в частности по отношению к функции имидной группы является простейший представитель этого класса тел сукцинимид.

Остановлюсь на нем с некоторой подробностью, тем более что изучению его производных посвящены главным образом и мои экспериментальные исследования.

Сукцинимид был впервые получен д'Арсе[7] при действии аммиака на янтарный ангидрид:



и затем Фелингом[8] при сухой перегонке янтарноаммиачной соли:[9]



Последний способ обычно и употребляется для получения сукцинимида.

Химическая природа сукцинимида была выяснена Лораном и Жераром,[10] которым принадлежит честь установления и самого класса органических имидов.

Эти ученые получили первую характерную соль сукцинимида — серебряную $\left[\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>N\right]Ag$ и показали, что она обладает способностью давать двойное соединение с одной молекулой аммиака.

Затем Дезен[11] получил весьма устойчивую ртутную соль $\left[\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>N\right]_2 Hg$ при нагревании сукцинимида с окисью ртути, а Меншуткин[12] — двойное соединение $(C_4H_4O_2N)\,HgCl$ из сукцинимида и сулемы.

Много позднее Ландсберг посвятил подробную работу[13] изучению металлических производных сукцинимида и фталимида.

---

[7] Ann. chim. phys., 1835 [2], 58, 294.

[8] Lieb. Ann., 1844, **49**, 198.

[9] Эту соль правильнее называть янтарноаммониевой. — *Прим. ред.*

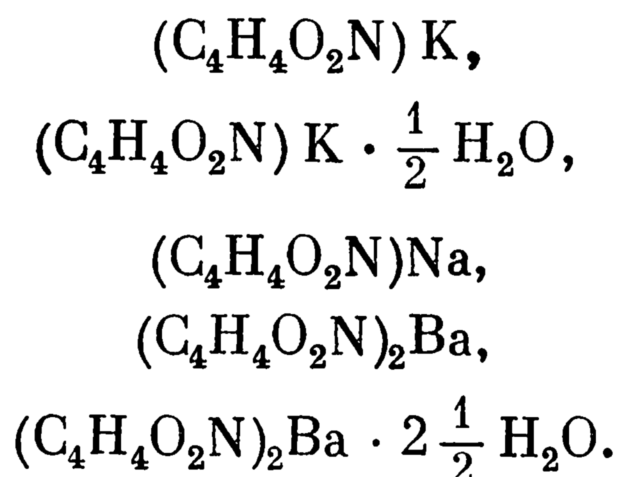
[10] J. prakt. Chem., 1849 (1), **47**, 71; Compt. rend. trav. chim., 1849, 28, 108.

[11] Lieb. Ann., 1852, 82, 234.

[12] Lieb. Ann., 1872, **162**, 165. Ср. также: Teuchert R. Lieb. Ann., 1865, **134**, 136.

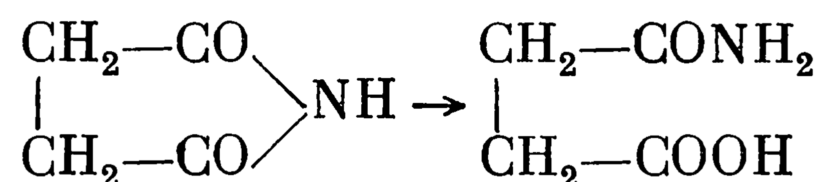
[13] Lieb. Ann., 1882, **215**, 200.

Кроме ранее описанных серебряного и ртутного соединений, им были получены и анализированы сукцинимидные производные калия, натрия и бария



$$(C_4H_4O_2N)K,$$
$$(C_4H_4O_2N)K \cdot \frac{1}{2} H_2O,$$
$$(C_4H_4O_2N)Na,$$
$$(C_4H_4O_2N)_2Ba,$$
$$(C_4H_4O_2N)_2Ba \cdot 2\frac{1}{2} H_2O.$$

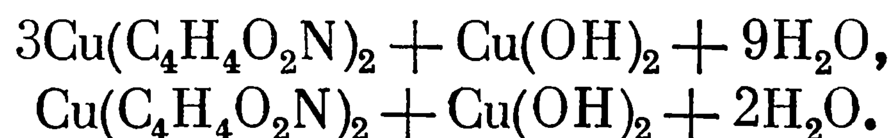
В противоположность серебряной и ртутной солям, соединения эти оказались весьма мало устойчивыми. В водном растворе они легко подвергаются гидролитической диссоциации на сукцинимид и свободную щелочь, а в дальнейшей фазе своей гидролитический процесс [14] ведет уже к переходу сукцинимида в сукцинаминовую кислоту:



$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array}\!\!>NH \rightarrow \begin{array}{l} CH_2-CONH_2 \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

Благодаря такого рода гидролитическим процессам Ландсбергу [15] вовсе не удалось приготовить магнезиальной соли сукцинимида, ибо при всех попытках ее получить образовывалась магнезиальная соль сукцинаминовой кислоты.

В своей работе Ландсберг описывает также два медных производных сукцинимида, которые он считает за основные соли, выражая их состав весьма сложными формулами:



$$3Cu(C_4H_4O_2N)_2 + Cu(OH)_2 + 9H_2O,$$
$$Cu(C_4H_4O_2N)_2 + Cu(OH)_2 + 2H_2O.$$

Едва ли, однако, можно считать эти соединения за химически индивидуальные тела.

Вскоре после появления работы Ландсберга Рубцов [16] показал, что при низкой температуре (—10, —20°) сукцинимид фиксирует газообразный аммиак в количестве около 3/4 молекулы на одну молекулу имида. Автор предполагает, что при этом образуется нестойкое солеобразное соединение $(C_4H_4O_2N)NH_4$.

Только что приведенные факты в достаточной степени обрисовывают слабокислотную природу сукцинимида. В полном соответствии с ними стоят и результаты физико-химических исследований.

---

[14] См. сноску [13] на с. 11.

[15] См. там же.

[16] ЖРФХО, 1885, 17, 277; ср.: Franklin E. C., Kraus C. A., Amer. Chem. J., 1900, 23, 303.

П. И. Вальден[17] показал, что сукцинимид является слабым электролитом.

Вот результаты его измерений:[18]

V	16	32	64
μ	0.395	0.485	0.588

Проф. Вальденом была также изучена электропроводность натриевой соли сукцинимида. Весьма значительное изменение электропроводности в зависимости от разведения раствора указывает на наличность сильного гидролиза[19]:

V	16	32	64	128	256	512	1024
μ	69.17	74.82	78.73	82.28	86.66	90.94	56.36

Электролитом, хотя и слабым, оказалось, по исследованиям Лея,[20] также и ртутное соединение сукцинимида $(C_4H_4O_2N)_2Hg$:

$$V = 32;\quad \mu = 0.104.$$

С другой стороны, по опытам Кизерицкого,[21] в водных растворах этого соединения имеются свободные Hg-ионы, причем концентрация их является весьма незначительной.

Вышеприведенными данными исчерпывается наиболее существенный фактический материал по вопросу о солеобразных соединениях сукцинимида,[22] опубликованный до того времени, когда я приступил к изучению комплексных соединений органических имидов.

Оставляя пока обсуждение вопроса о строении этих соединений, перехожу теперь к обзору полученных мною экспериментальных данных.

1. Медные производные сукцинимида

Из всех медных соединений сукцинимида во многих отношениях особого внимания заслуживает ряд весьма характерных соединений, окрашенных в медно-красный или кирпично-красный цвет и содержащих на каждый остаток сукцинимидной меди $(Su)_2Cu$[23] по 2 молекулы аммиака

---

[17] Z. phys. Chem., 1891, 8, 484.

[18] Здесь и далее V обозначает разведение в л/моль, μ — молекулярную электропроводность в $Ом^{-1} \cdot см^2$. — *Прим. ред.*

[19] Как далеко идет этот процесс в условиях опыта, на основании имеющихся данных решить трудно.

[20] Ber., 1899, 32, 1357.

[21] Z. phys. Chem., 1899, 28, 385.

[22] Кроме данных, касающихся вопроса о строении этих соединений. Соответствующая литература будет указана в другом месте. (По-видимому, Л. А. Чугаев к этому вопросу не возвращался. — *Прим. ред.*).

[23] В дальнейшем изложении мы будем для сокращения обозначать остаток сукцинимида $C_4H_4O_2N= \begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix} \!\!>\! N$ символом Su.

или аминов. В простейшем случае состав их выражается общей формулой $(Su)_2Cu \cdot 2a$.[24]

Эти соединения, которые мы будем называть диаминовыми, легче других получаются в чистом состоянии и с удобством могут служить исходным материалом для перехода от них к другим ближайшим производным куприсукцинимида.

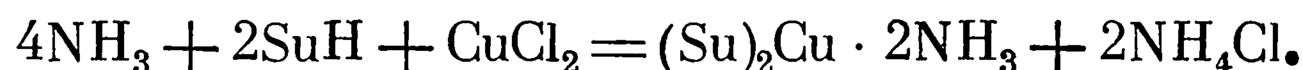
Мы и начнем с описания тех реакций, с помощью которых могут быть получены соединения диаминового ряда. Таких реакций в настоящее время известно четыре.

1. Если к концентрированному спиртовому раствору хлорной меди (1 мол.) и сукцинимида (2 мол.) прибавлять возможно крепкого водного аммиака до растворения первоначально образующегося осадка и затем полученную темно-синюю жидкость оставить на некоторое время на холоду, то вскоре же начинается выделение кирпично-красного осадка аммиачного производного $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$.

Когда выделение осадка прекратится, он отделяется от жидкости фильтрованием, промывается алкоголем и сушится — лучше всего в эксикаторе над серной кислотой или над фосфорным ангидридом.

Для очистки вещество может быть перекристаллизовано из горячего спирта с прибавлением небольшого количества водного аммиака.

Процесс, происходящий при взаимодействии хлорной меди с аммиаком и сукцинимидом, может быть выражен таким уравнением:



$$4NH_3 + 2SuH + CuCl_2 = (Su)_2Cu \cdot 2NH_3 + 2NH_4Cl.$$

Реакция, следовательно, сводится к замещению двух атомов хлора остатками сукцинимида, причем выделяющаяся соляная кислота нейтрализуется избытком NH_3.

В этой реакции аммиак может быть замещен целым рядом аминов, и в результате получаются совершенно аналогичные двойные соединения. Так, для метиламина превращение протекает согласно следующему равенству:



$$4CH_3NH_2 + 2SuH + CuCl_2 = (Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2 + 2CH_3NH_3Cl.$$

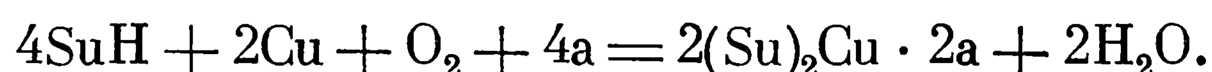
Мы имеем, таким образом, общий метод для получения диаминовых соединений.

Описанная реакция не свободна, однако, от некоторых недостатков. Не говоря уже о том, что для некоторых аминов, например для пиридина и хинолина, она вообще непригодна, применение ее в других случаях сопряжено с потерей половины взятого в дело амина, что, конечно, неудобно при малой доступности многих аминов. Кроме того, непосредственный продукт реакции нередко содержит еще следы хлора и потому для очистки нуждается в перекристаллизации, которая сопряжена с большими потерями вещества.

---

[24] «а» означает амин.

2. Другой способ получения соединений диаминового ряда основан на общеизвестной способности меди к самоокислению. Если взять металлическую медь, по возможности в мелкораздробленном состоянии, облить ее алкогольным раствором аммиака или какого-либо амина (первичного) и привести в соприкосновение с кислородом, то процесс окисления идет очень медленно и лишь незначительное количество меди переходит в раствор. Еще хуже идет реакция, если амин заменить сукцинимидом; но стоит только ввести оба вещества вместе, и картина резко изменяется: жидкость через несколько минут окрашивается в темно-синий цвет и вскоре начинается выделение красного осадка двойного сукцинимидного соединения. Процесс, происходящий при этом, может быть выражен следующим суммарным уравнением:



$$4SuH + 2Cu + O_2 + 4a = 2(Su)_2Cu \cdot 2a + 2H_2O.$$

На практике удобнее всего оказалось вести реакцию в следующих условиях. В объемистый цилиндр с притертой пробкой вводится свернутая в виде спирали медная сетка,[25] предварительно протравленная азотной кислотой и тщательно промытая водой и спиртом. Затем всыпается сукцинимид (1 мол.) и приливается немного больше 1 молекулы аммиака или амина в алкогольном растворе.[26] После этого цилиндр заполняется кислородом [27] и энергично встряхивается в течение нескольких минут. Затем, открыв пробку, впускают новый запас кислорода и повторяют эту процедуру несколько раз.

Продолжительность реакции зависит от природы взятого амина. С аммиаком и простейшими аминами при количестве сукцинимида 20—40 г процесс заканчивается в течение 15—20 мин и протекает даже со слабым разогреванием.

Для высших аминов требуется более продолжительное взбалтывание, причем для ускорения реакции полезно предварительное подогревание, примерно до 30—40°.

По окончании реакции охлажденный продукт, обыкновенно застывающий в кристаллическую кашу, отделяется от жидкости фильтрованием, промывается алкоголем и сушится на воздухе или в эксикаторе.

В большинстве случаев таким образом удается сразу получить достаточно чистое вещество. Дальнейшая очистка его может быть достигнута кристаллизацией из горячего спирта, к которому прибавляется небольшое количество соответствующего амина.

Выход неперекристаллизованного сукцинимидного соединения колеблется между 70—90% теоретического количества.

---

[25] Вполне пригодна сетка, употребляемая при органическом элементарном анализе.

[26] Алкоголя (95%-ного) берется раз в 5—10 больше, нежели сукцинимида. Общий объем жидкости не должен занимать больше $1/3$ объема цилиндра.

[27] Кислород может быть заменен воздухом, но реакция протекает в таком случае значительно медленнее.

Способ окисления представляет самый лучший и удобный прием для получения большинства соединений диаминового ряда.

Он является более общим в применении, нежели предыдущий, дает сразу более чистый продукт, наконец, является и более экономичным благодаря высоким выходам и меньшему расходу амина.

3. Третий способ получения соединений ряда $(Su)_2Cu \cdot 2a$, который может быть назван синтетическим, сводится к взаимодействию амина с нижеописанным гексагидратом сукцинимидной меди $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$.

Для воспроизведения этой реакции кристаллы гексагидрата (1 мол.) стираются в ступке с небольшим избытком против теоретического количества (2 мол.) амина, растворенного в алкоголе.

При этом быстро наступает процесс присоединения, сопровождаемый резким изменением цвета из голубого в красный,



$$(Su)_2Cu \cdot 6H_2O + 2a = (Su)_2Cu \cdot 2a + 6H_2O.$$

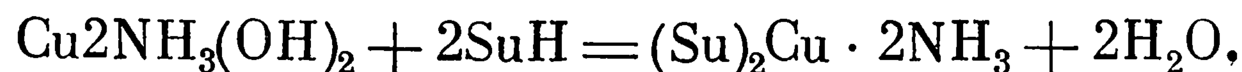
Образовавшееся соединение осторожным нагреванием переводится в алкогольный раствор, и профильтрованная жидкость охлаждается до кристаллизации.

К этому приему, который, подобно предыдущему, является весьма общим в применении, приходится обращаться во всех тех случаях, когда взятый в реакцию амин труднодоступен и имеется лишь в незначительных количествах.

Вообще же более удобным является метод окисления, так как получение гексагидрата представляет довольно мешкотную операцию, сопряженную с большими потерями вещества.

4. Наконец, последняя реакция образования диаминовых соединений, о которой нам необходимо упомянуть, имеет только теоретический интерес, так как совсем непригодна для получения этих соединений в сколько-нибудь значительном количестве.

Реакция эта сводится к следующему. Предварительно готовится раствор аммиачного или аминового соединения гидроокиси меди. Такой раствор (реактив Швейцера) можно получить или по методу окисления, или путем растворения $Cu(OH)_2$ в водном растворе соответствующего амина. Если к подобному раствору прибавить сукцинимида и потом спирта, то при подходящих условиях концентрации наблюдается выпадение диаминового тела. Реакция, происходящая при этом, может быть выражена таким уравнением:



$$Cu2NH_3(OH)_2 + 2SuH = (Su)_2Cu \cdot 2NH_3 + 2H_2O,$$

Выходы по большей части незначительны.

Прежде чем приступить к описанию отдельных куприаминовых производных сукцинимида, необходимо еще сделать несколько замечаний относительно методов анализа, которыми мне приходилось пользоваться при изучении этих соединений.

Для определения меди органическое вещество разрушалось осторожным нагреванием и остаток прокаливался до постоянного веса.

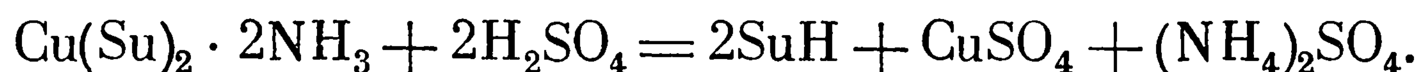
Общее содержание азота определялось по способу Кьельдаля, при титровании аммиака H_2SO_4 в присутствии конго или метилоранжа.

Аммиачный азот, а также аминовый (при легколетучих аминах) определялся таким образом: навеска вещества растворялась в большом избытке воды и по прибавлении магнезии летучее основание отгонялось в титрованную кислоту. Обратным титрованием в присутствии метилоранжа определялось количество кислоты, потраченной для нейтрализации основания.

Наконец, весьма удобным оказался следующий простой прием, позволяющий определять общее содержание оснований, свободных (по отношению к данному индикатору) в изучаемом соединении.

Принцип этого способа основан на том обстоятельстве, что по отношению к некоторым индикаторам, например к конго и метилоранжу, свободный сукцинимид, с одной стороны, и соли меди с такими минеральными кислотами, как HCl и H_2SO_4, — с другой, являются нейтральными.

Если мы возьмем, например, описанное ниже соединение куприсукцинимида с аммиаком $Cu(Su)_2 \cdot 2NH_3$ и будем титровать его в водном растворе серной кислотой, употребляя один из только что указанных индикаторов, то реакция произойдет по следующему уравнению:



$$Cu(Su)_2 \cdot 2NH_3 + 2H_2SO_4 = 2SuH + CuSO_4 + (NH_4)_2SO_4.$$

Количество потраченной кислоты будет отвечать четырем эквивалентам основания, соответственно $Cu(OH)_2$ и $2NH_4OH$.

Результаты анализа с удобством можно выразить в гидроксильных ионах. При этом условном обозначении принимается, что каждому эквиваленту свободного основания отвечает 1 гидроксильный ион. Для вышеприведенного соединения, например, теоретическое содержание OH-ионов вычисляется так: $\frac{4OH}{M} = 23.15\%$ (M — молекулярный вес вещества), между тем как при титровании для нейтрализации 0.1300 г вещества было израсходовано 0.0865 г H_2SO_4, откуда вычисляется процентное содержание OH-ионов 23.08.

Аммиачные соединения

Аммиачное соединение диаминового ряда, или диамминкуприсукцинимид, $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$, впервые было получено по первому из указанных нами методов: из $CuCl_2$, сукцинимида и аммиака в водно-алкогольном растворе. Анализ такого препарата, высушенного в безвоздушном пространстве над серной кислотой, дал следующие результаты:

0.2934 г вещества дали 0.0780 г CuO
0.1693 г » » 0.01651 г легко отщепляемого азота

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{14}N_4O_4Cu$, %
Cu.	21.24	21.64
N (аммиачн.) . .	9.75	9.56

Всего удобнее, однако, получать это соединение по методу окисления. Реакция протекает настолько быстро (выделение красного осадка начинается минуты через 2 после начала опыта), что она с большой пользой может быть демонстрирована на лекции в качестве иллюстрации одного из процессов образования комплексных соединений.

Как уже было упомянуто, при этом сразу получается вполне чистый продукт. Приводим результаты анализа для препарата, промытого алкоголем и высушенного в эксикаторе:

0.3336 г вещества дали 0.0902 г CuO
0.1300 г » потребовали для нейтрализации 0.0865 г H_2SO_4 (индик. конго)

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{14}N_4O_4Cu$, %
Cu.	21.60	21.64
OH-ионы.	23.08	23.15

Диамминкуприсукцинимид, полученный одним из только что указанных способов, представляет собой мелкокристаллическое тело кирпично-красного цвета, под микроскопом являющееся в виде агрегата мелких иголок или призмочек. При медленном испарении водно-спиртовых растворов, особенно если взять более высоко кипящий растворитель, например пропиловый спирт, получаются и более крупные кристаллы призматического габитуса.

При нагревании в запаянном капилляре вещество начинает разлагаться выше 180° и плавится около 193° [28] с сильным побурением и вспучиванием.

В воде оно легко растворяется, значительно труднее в спирте и почти совсем нерастворимо в эфире, хлороформе, бензоле и тому подобных растворителях.

Водные растворы (а равно и спиртовые), однако, не представляют собой уже больше неизменного вещества. Они окрашены в темно-синий цвет, совершенно отличный от цвета твердого вещества, и сильно пахнут аммиаком. Очевидно, под влиянием воды часть аммиака подверглась отщеплению, а в растворе присутствует какое-то новое тело, или более бедное аммиаком, или вовсе его не заключающее.

Такой вывод вполне подтверждается нижеследующими криоскопическими данными, а также результатами, полученными при измерении электропроводности.[29]

---

[28] При быстром нагревании.

[29] C — концентрация (по весу) данного раствора; Δ — депрессия; M — молекулярный вес; i — коэффициент Вант-Гоффа; V — объем, в котором содержится 1 грамм-молекула растворенного тела; μ_1 и μ_2 — две независимые величины молекулярной электропроводности (результаты измерений различных препаратов); μ — среднее между μ_1 и μ_2. Те же обозначения будут применяться и в дальнейшем изложении.

C	Δ	$M_{выч}$	$M_{найд}$	i
2.515	0.260	294	181	1.63
2.220	0.238	294	174	1.69
1.183	0.149	294	149	1.98

V	μ_1	μ_2	μ
12.5	—	25.8	25.8
25.0	—	32.6	32.6
50.0	39.6	39.3	39.5
100.0	50.0	48.5	49.3
200.0	—	65.4	65.4

Измерение электропроводности было произведено при 25°. Цифры μ постепенно возрастают с течением времени, причем сам раствор сначала мало-помалу мутнеет, а затем выделяется аморфный осадок, по всей вероятности, гидрата окиси меди.

Более подробное изучение растворов диамминкуприсукцинимида позволило нам глубже заглянуть в самый механизм гидролитического процесса. Именно, удалось изолировать один из первых продуктов этого процесса, представляющий комбинацию комплекса $(Su)_2Cu$ с одной частицей аммиака и содержащий в своем составе, кроме того, еще элементы воды.

Соединение это, которое может быть названо *моноамминотриаквокуприсукцинимидом*, отвечает формуле $Su_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ и легко получается при испарении не слишком слабого раствора диамминового соединения в эксикаторе над серной кислотой.

На дне сосуда выделяются крупные призмы сине-фиолетового цвета, по большей части соединенные в красивые друзы. В запаянном капилляре вещество плавится около 130° в зеленоватую жидкость. Из теплой воды, особенно в присутствии следов аммиака, оно может быть перекристаллизовано без разложения.

При хранении на воздухе, еще скорее в эксикаторе над серной кислотой, сине-фиолетовые кристаллы выветриваются, теряя воду и аммиак и распадаясь в порошок бледно-зеленого цвета.

Анализ свежеперекристаллизованного препарата, отжатого между листами пропускной бумаги, дал такие результаты:

0.1726 г вещества дали 0.0411 г CuO
0.2456 г » » 0.01009 г легко отщепляемого азота

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{17}N_3O_7Cu$, %
Cu.	19.03	19.22
N (аммиачн.) . .	4.11	4.24

Если измельченное соединение $Cu(Su)_2 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ облить алкогольным аммиаком или, предварительно поместив вещество в открытую с обоих концов трубку, пропустить через эту последнюю ток сухого аммиачного газа, то происходит резкое изменение цвета из сине-фиолетового в кирпично-красный, причем фиксируется 1 молекула аммиака, что отвечает переходу моноамминового гидрата $Cu(Su)_2 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ в безводное диамминовое соединение:



$$Cu(Su)_2 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O + NH_3 = Cu(Su)_2 \cdot 2NH_3 + 3H_2O.$$

Такой процесс превращения моноамминового соединения в диамминовое может быть осуществлен и в концентрированном водном растворе, если только имеется достаточный избыток аммиака.

Очевидно, что мы имеем здесь дело с обратимым процессом, течение которого определяется равенством



$$Cu(Su)_2 \cdot 2NH_3 + 3H_2O \rightleftarrows Cu(Su)_2 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O + NH_3.$$

При избытке аммиака (и недостатке воды) равновесие передвигается в сторону образования тела $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$; при обратных условиях преобладает гидролиз и равновесие передвигается в сторону образования гидрата $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$.

В связи с этими превращениями большой интерес представляет отношение диамминового соединения $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ к в л а ж н о м у в о з д у х у.

Помещенное под колокол рядом с сосудом, содержащим слегка подкисленную воду, вещество это понемногу теряет аммиак и через несколько дней превращается нацело в фиолетовый моноамминотриаквокуприсукцинимид $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$. То же самое явление, только несколько медленнее, происходит при сохранении диамминового соединения в открытом сосуде при доступе воздуха.

Необычайная легкость, с которой тело $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ теряет свой аммиак в присутствии влажного воздуха, представляется особенно замечательной, если принять во внимание большую устойчивость, проявляемую им при сохранении в эксикаторе над серной кислотой или над фосфорным ангидридом, причем состав вещества не изменяется в течение целых недель.

Очевидно, что благоприятные условия для потери аммиака создаются только в присутствии воды и определяются возможностью перехода от безводного тела к гидрату.

Для характеристики условий диссоциационного равновесия в водном растворе диамминкуприсукцинимида, кроме вышеуказанных данных, может также служить отношение этого вещества к некоторым реагентам.

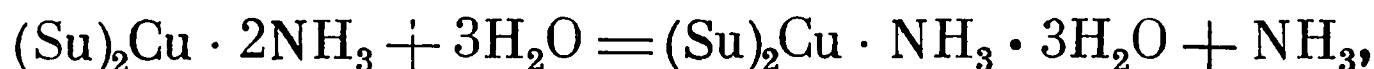
Так, с е р о в о д о р о д и с е р н и с т ы й а м м о н и й производят в водном растворе его темно-бурый осадок сернистой меди CuS.

Ж е л т а я к р о в я н а я с о л ь дает характерный красно-бурый осадок медной соли ферроциановой кислоты $Cu_2(FeCy_6)$.

Эти реакции указывают на присутствие в водном растворе соединения $Su_2Cu \cdot 2NH_3$ свободных ионов двухатомной меди Cu^{++}.

С другой стороны, хлороплатинит калия K_2PtCl_4 образует в растворах куприсукцинимида характерный фиолетовый осадок двойного соединения Миллона—Томсена $[Cu4\ NH_3]PtCl_4$, под микроскопом имеющий вид длинных призмочек с тупыми концами.

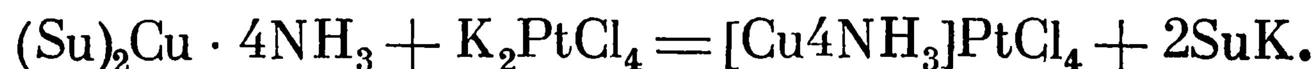
Образование этого тела, указывающее на присутствие в растворе соединений высшего типа $Cu\ 4NH_3X_2$ или свободных ионов $[Cu\ 4NH_3]^{++}$, может быть пояснено примерно такими уравнениями:



$$(Su)_2Cu \cdot 2NH_3 + 3H_2O = (Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O + NH_3,$$



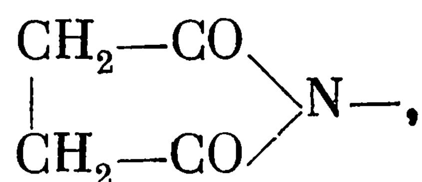
$$(Su)_2Cu \cdot 2NH_3 + 2NH_3 = (Su)_2Cu \cdot 4NH_3,$$



$$(Su)_2Cu \cdot 4NH_3 + K_2PtCl_4 = [Cu4NH_3]PtCl_4 + 2SuK.$$

Соединение $(Su)_2Cu \cdot 4NH_3$, по всей вероятности, имеет только мимолетное существование; по крайней мере, все попытки его изолировать окончились неудачей. Во всяком случае, реакции, изображаемые написанными уравнениями, протекают далеко не нацело. Действительно, если смешать растворы $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ и K_2PtCl_4 в количествах, отвечающих теории, то образуется лишь незначительное количество осадка двойного соединения, которое может быть, однако, значительно увеличено путем дальнейшего прибавления хлороплатинита K_2PtCl_4 и особенно NH_3. Повышение концентрации аммиака, очевидно, благоприятствует образованию соединений, содержащих ион $[Cu4NH_3]$, и потому прибавлением NH_3 можно при теоретическом количестве хлороплатинита почти всю медь перевести в осадок.

Чтобы покончить с аммиачными производными куприсукцинимида, остается еще затронуть вопрос о том, содержат ли эти соединения сукцинимидный остаток как таковой,

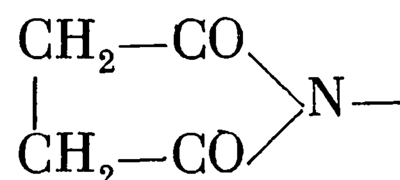


или он подвергается при образовании этих соединений какому-либо изменению, например гидролизу.

Вопрос этот был решен непосредственно для моноамминотриакво-куприсукцинимида $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$. Измельченное соединение было облито алкоголем, разложено сероводородом, и жидкость после нейтрализации уксусной кислотой отделена от осадка сернистой меди с помощью фильтрования. Фильтрат был затем выпарен досуха, и остаток перекристаллизован из ацетона. Таким образом было получено кристаллическое вещество, показывавшее точку плавления и все прочие свойства сукцинимида: с $CuCl_2$ и NH_3 оно давало аммиачное производное $Su_2Cu \cdot 2NH_3$;

при нагревании с P_2S_3 получалась пирроловая проба [30] с сосновой лучинкой, смоченной HCl, и т. д.

Итак, из гидрата $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ может быть регенерирован свободный сукцинимид, а отсюда следует, что не только этот гидрат, но и красное диамминовое соединение $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$, а равно и гексагидрат $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ содержат остаток



в неизмененном состоянии, ибо все эти три вещества генетически тесно связаны между собой: соединение $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ получается из тригидрата $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ при действии аммиака и обратно переходит в тригидрат под влиянием гидролиза. Что же касается гексагидрата, то он при действии аммиака дает или $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$, или тригидрат, смотря по условиям реакции.

Соединения с первичными аминами

Подобно аммиаку, первичные амины, как общее правило, способны вступать в соединение с куприсукцинимидом в количестве 2 молекул на одну молекулу этого последнего. В большинстве случаев соединения эти принадлежат к простейшему типу $(Su)_2Cu \cdot 2a$ и не содержат в своем составе воды.

Все они окрашены в один и тот же основной цвет, оттенки которого изменяются от медно-красного до буро-красного. Внешний вид их весьма характерен. Нередко они получаются в виде прекрасных игл, обладающих блеском меди или бронзы. Еще характернее форма, в которой они часто выделяются при быстром охлаждении насыщенных спиртовых растворов: они образуют тогда волокнистую массу, похожую на *вату* или на *асбест*, а при рассматривании под микроскопом длинные, тонкие, переплетающиеся между собой иголочки их производят впечатление, удивительно напоминающее картину *мицелия плесневых грибов*.

Интересно, что эта последняя форма кристаллизации наблюдается главным образом для соединений *высших* аминов, начиная с бутилового ряда и притом для тех изомеров, которые соответствуют *первичным* алкогольным радикалам (например, для нормального и изобутиламинов, но не для вторичного и третичного изомеров).

В твердом состоянии, особенно в отсутствие влаги, диаминовые соединения первичных аминов отличаются значительной степенью устойчивости. В большинстве случаев они почти без изменения переносят нагревание до 100°, плавятся с разложением по большей части около 160—170°

---

[30] *Чугаев Л., Шлезингер Н.* Работы из хим. лабор. Бактер. ин-та Моск. ун-та, 1904, вып. 20, с. 34.

и могут быть сохраняемы в течение очень долгого времени в эксикаторе над H_2SO_4 и P_2O_5. Наоборот, в растворах обыкновенно имеет место диссоциация.

Производные низших аминов легко растворяются в воде, но с повышением молекулярного веса растворимость быстро падает; вместе с тем повышается растворимость в хлороформе, эфире, бензоле и других органических растворителях. Большая часть диаминовых соединений растворима также в спирте.

Все растворы окрашены в синий, реже сине-зеленый цвет и пахнут амином. На диссоциацию указывают и криоскопические данные, но об этом будет речь впереди. Пока скажем только, что особенно сильно выражена диссоциация водных растворов, в которых она, как и для только что описанного аммиачного производного, связана с процессами последовательного гидролиза.

Из всех изученных нами диаминовых соединений только первые два члена: производные метиламина и этиламина, обнаруживают довольно резкие отклонения в своих свойствах от всех остальных, подобно тому как это часто наблюдается для первых членов гомологических рядов.

Мы и остановимся на этих соединениях несколько подробнее.

Диметиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2NH_2CH_3$

Легко получается по методу окисления. Перекристаллизованный из алкоголя, он представляет собой блестящие медно-красные иглы, плавящиеся при нагревании в запаянном капилляре около 168° с сильным разложением.

Анализ вещества, высушенного в разреженном пространстве над серной кислотой, дал такие результаты:

0.2026 г вещества дали 0.098 г CuO
0.1500 г » потребовали для нейтрализации 0.0911 г H_2SO_4 (индик. конго)

	Получено, %	Требуется для $C_{10}H_{18}N_4O_4Cu$, %
Cu.	19.64	19.76
OH-ионы.	21.06	21.13

Вещество легко растворимо в воде, раствор темно-синего цвета и пахнет метиламином.

Следующие криоскопические данные и результаты измерения электропроводности ($t=25°$) также указывают на наличность гидролитического распада:

$$C=1.294;\ V=25;\ \Delta=0.190$$
$$M_{\text{выч}}=322;\ M_{\text{найд}}=127;\ i=2.53$$

V	μ
12.5	53.6
25.0	66.3
50.0	95.5

Как и при аммиачном соединении, на этот раз только еще быстрее, электропроводность растворов нарастает с течением времени.

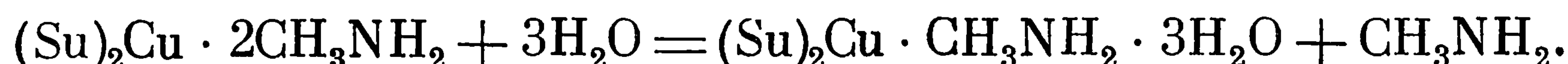
Самый механизм гидролитического распада совершенно сходен с тем, который был выше указан для аммиачного соединения. Действительно, из водных растворов тела $(Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2$ при испарении над серной кислотой постепенно выделяются мелкие темно-фиолетовые кристаллики, которые содержат только половину первоначального количества метиламина и отвечают составу $(Su)_2Cu \cdot CH_3NH_2 \cdot 3H_2O$. Они могут быть без разложения перекристаллизованы из воды, содержащей немного метиламина. При нагревании в запаянном капилляре плавятся около 118° в зеленоватую жидкость.

Анализ тщательно отжатого соединения дал такие результаты:

0.2225 г вещества дали 0.0511 г CuO
0.6020 г » » 0.0253 г аминного азота
0.1275 г » потребовали для нейтрализации 0.05465 г H_2SO_4 (индик. конго)

	Получено, %	Требуется для $C_9H_{19}N_3O_7Cu$, %
Cu.	18.35	18.44
N (амин.)	4.20	4.07
OH-ионы.	14.87	14.79

Таким образом, гидролиз красного метиламинового соединения может быть представлен равенством



$$(Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2 + 3H_2O = (Su)_2Cu \cdot CH_3NH_2 \cdot 3H_2O + CH_3NH_2.$$

Приведенное в соприкосновение с газообразным метиламином или облитое его алкогольным раствором фиолетовое тело фиксирует частицу амина и теряет воду. Очевидно, и здесь, как и в случае соответствующих аммиачных соединений, мы имеем дело с равновесной системой



$$(Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2 + 3H_2O \rightleftarrows (Su)_2Cu \cdot CH_3NH_2 \cdot 3H_2O + CH_3NH_2,$$

причем состояние равновесия определяется относительной концентрацией воды и амина.

Весьма любопытно то обстоятельство, что аналогия между аммиачным и метиламиновым производным диаминового ряда простирается и на отношение обоих соединений к влажному воздуху. Кристаллическая масса тела $(Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2$ под влиянием обыкновенного воздуха лаборатории в короткое время покрывается фиолетовыми пятнами гидрата. В воздухе, насыщенном водяными парами, превращение идет даже быстрее, чем в случае аммиачного соединения.

Диэтиламиндиаквокуприсукцинимид
$(Su)_2Cu \cdot 2C_2H_5NH_2 \cdot 2H_2O$

Это соединение отличается от предыдущего, равно как и от всех остальных соединений диаминового ряда, присутствием двух молекул воды в частице.

Вещество такого состава получается как по первому методу (из $CuCl_2$, амина и сукцинимида), так и по методу окисления, и притом безразлично, употребляется ли в дело безводный этиламин или продажный 33%-ный водный раствор его. Полученный тем или иным путем продукт представляет медно-красные иглы, плавящиеся в запаянном капилляре около 156°, ниже всех диаминовых производных первичных аминов с первичным алкогольным радикалом. Многочисленные анализы, произведенные с препаратами различного происхождения, частью высушенными на воздухе или в эксикаторе, частью просто отжатыми, вполне подтвердили справедливость вышенаписанной формулы.

0.2372 г	вещества	дали 0.0492 г CuO				
0.2711 г	»	» 0.02039 г легко отщепляемого азота				
0.2451 г	»	потребовали	для	нейтрализации	0.1235 г H_2SO_4	(индик. конго)
0.1711 г	»	»	»	»	0.0875 г H_2SO_4	(конго)
0.1500 г	»	»	»	»	0.0759 г H_2SO_4	»
0.1500 г	»	»	»	»	0.0764 г H_2SO_4	»
0.2966 г	»	»	»	»	0.1507 г H_2SO_4	(метилоранж)
0.3721 г	»	»	»	»	0.1865 г H_2SO_4	»

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{28}N_4O_6Cu$, %
Cu.	16.57	16.48
N (амин.) . .	7.52	7.28
OH-ионы. .	17.47; 17.73; 17.54 17.66; 17.61; 17.39	17.62

Большой интерес представляет отношение этиламинового соединения к воде. В противоположность аммиачному и метиламиновому соединениям оно *не изменяется* заметным образом *при сохранении во влажной атмосфере*. Параллельно поставленные опыты показали, что оно сохраняет свой цвет и внешний вид в то самое время, как соответствующие производные аммиака и метиламина успевают нацело перейти в фиолетовые моноаминосоединения.

Тем не менее при растворении в воде соединение $Cu(Su)_2 \cdot 2C_2H_5NH_2 \cdot 2H_2O$ подвергается гидролизу подобно производным аммиачному и метиламиновому. Растворы и здесь — темно-синего цвета, пахнут амином и мутятся при сильном разведении.

Приводим результаты определения температуры замерзания и электропроводности водных растворов:

$$C=1.547;\ V=25;\ \Delta=0.189$$
$$M_{\text{выч}}=386;\ M_{\text{найд}}=153;\ i=2.52$$
$$V=50;\ \mu=90.5\ (t=25°)$$

Таким образом, физические свойства растворов этиламинового соединения также говорят о существовании гидролиза и притом в размерах, не уступающих метиламиновому производному.

Тем не менее отличие между обоими соединениями проявляется не только в отношении к влажному воздуху, но и в неодинаковых условиях протекания гидролиза, имеющего место в растворах. С этой точки зрения весьма любопытно, что путем испарения водных растворов этиламинового соединения в пустоте над серной кислотой не удается получить гидрата с половинным содержанием этиламина.

Зато получается другое медное производное сукцинимида, которое можно рассматривать как дальнейшую фазу гидролитического процесса. Соединение это представляет собой гексагидрат куприсукцинимида.

Гексагидрат куприсукцинимида
$(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$

При испарении в эксикаторе водных растворов этиламинового производного гексагидрат выделяется в виде красивых табличек, напоминающих по цвету медный купорос. Для анализа вещество было отжато между листами пропускной бумаги.

0.2267 г вещества дали 0.0494 г CuO
0.3502 г » » 0.02731 г азота (по Кьельдалю)
0.2268 г » при перегонке с магнезией не дали заметных количеств легко отщепляемого азота.

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_2O_{10}Cu$, %
Cu.	17.41	17.29
N	7.80	7.63
N (легко отщ.) . .	0.0	0.0

Гексагидрат растворяется в воде сине-зеленым цветом, но не может быть перекристаллизован без изменения, так как вода, особенно при нагревании, вызывает гидролитический распад, который в конечном итоге ведет к образованию гидрата окиси меди:



$$(Su)_2Cu \cdot 6H_2O = 2SuH + Cu(OH)_2 + 4H_2O.$$

Но в первых фазах этого процесса, по-видимому, образуются основные медные производные сукцинимида. Благодаря этому именно обстоятельству, по всей вероятности, до сих пор никому не удавалось получить нормального куприсукцинимида. Так, мы уже видели, что Ландсберг, например, имел в руках тела, значительно более богатые медью, нежели сколько должно было бы содержать нормальное производное.

Только в самое последнее время, уже после того как мною было опубликовано описание гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$, появилась работа Лея,[31]

[31] Ber., 1905, 38, 2199.

в которой автор указывает, что нормальный куприсукцинимид может быть получен еще и иным путем, именно действием мелкораздробленной и слегка амальгамированной меди на ртутное производное сукцинимида. Свойства полученного таким образом кристаллического тела совершенно совпадают со свойствами описанного мною гексагидрата.

Для своего препарата Лей дает следующие цифры эквивалентной электропроводности (при 25°):

v	μ
92	0.94
184	1.10
368	1.60

Далее Лей нашел, что при долгом сохранении водного раствора гексагидрата на холоду, быстрее при нагревании, происходит полный гидролиз этого соединения, в результате которого получается коллоидальный раствор гидрата окиси меди.

По своему отношению к реактивам гексагидрат в значительной степени напоминает соединения куприсукцинимида с аминами. Подобно этим последним, он разлагается кислотами, даже слабыми, например уксусной. Сероводород и сернистый аммоний осаждают сернистую медь; желтая кровяная соль производит красно-бурый осадок железистосинеродистой меди.

Наиболее характерными реактивами на гексагидрат являются аммиак и первичные амины, особенно бензиламин. При растирании с ними голубой цвет сукцинимидного производного переходит в красный и получается кристаллическая масса соединения $(Su)_2Cu \cdot 2a$.

Дипропиламинкуприсукцинимид
$(Su)_2Cu \cdot 2C_3H_7NH_2$

Легко получается из своих компонентов по методу окисления. Для очистки сырого продукта полезно, отделив образовавшуюся при реакции кристаллическую кашу от медной сетки, перевести выпавшие кристаллы в раствор осторожным нагреванием, добавляя в случае надобности 95%-ный алкоголь. Профильтрованный темно-синий раствор при медленном охлаждении выделяет длинные иглы медно-красного цвета с красивым металлическим блеском. Точка плавления (в запаянном капилляре) лежит при 167°. Вещество легко растворяется в воде и в теплом спирте, труднее в хлороформе.

Анализ:

0.1627 г вещества дали 0.01224 г легко отщепляемого азота
0.1771 г » потребовали для нейтрализации 0.0926 г. H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(C_{14}H_{26}N_4O_4)Cu$,%
N (легко отщ.)	7.52	7.43
OH-ионы	18.13	18.00
Cu[32]	16.92	16.83

[32] По разности.

Водные растворы вещества темно-синего цвета и пахнут амином. Определение физических констант дало такие результаты.

Депрессия:

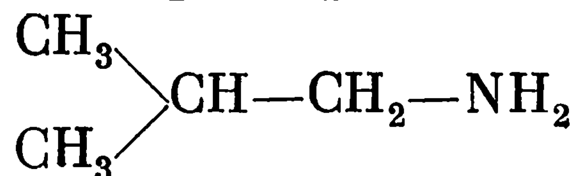
$$C=1.494;\ V=25;\ \Delta=0.19$$
$$M_{\text{выч}}=378;\ M_{\text{найд}}=147;\ i=2.57$$

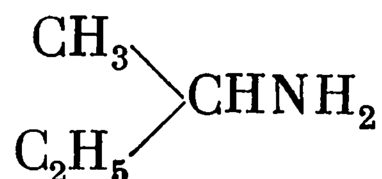
Электропроводность:

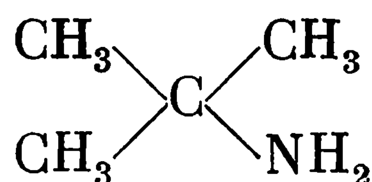
$$V=50;\ \mu_1=72.7;\ \mu_2=72.5;\ \mu=72.6$$

В бутиловом ряду приготовлены диаминовые производные куприсукцинимида, отвечающие всем четырем изомерным бутиламинам









Ди-*н*-бутиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_4H_9NH_2$ (*н*)

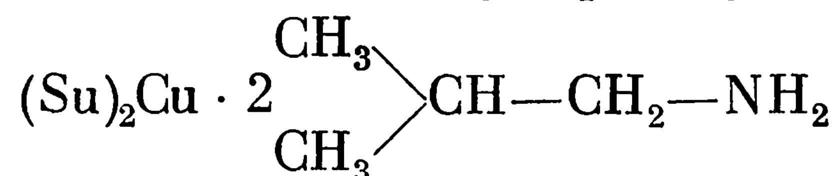
Получается по методу окисления или синтетически из гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ и нормального бутиламина в алкогольном растворе. Кристаллизуется в очень красивых иглах с бронзовым отливом. Плавится около 166° с сильным разложением. В воде растворяется труднее пропиламинового производного, но зато легче в хлороформе, особенно при нагревании.

Анализ:

0.2346 г вещества дали 0.0458 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{30}N_4O_4)Cu$, %
Cu	15.60	15.67

Диизобутиламинкуприсукцинимид



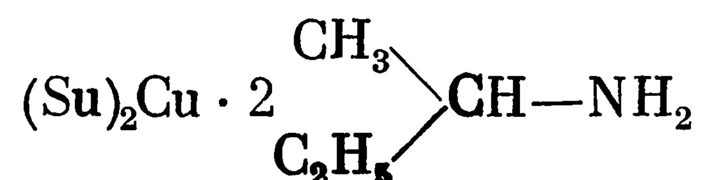
Был получен по методу окисления. По внешнему виду кристаллов и по свойствам очень похож на предыдущее соединение. Плавится при 171° с разложением.

Анализ:

0.2163 г вещества дали 0.0424 г CuO
0.2447 г » » при отгонке количество амина, отвечающее 0.0575 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{30}N_4O_4)Cu$, %
Cu	15.66	15.67
N (амин.) .	6.73	6.90

Дипсевдобутиламинкуприсукцинимид



Был получен синтетически из гексагидрата и вторичного бутиламина. Представляет собой длинные иголочки буро-красного цвета, весьма легко растворимые в воде и спирте, а также хлороформе. Плавится около 145°, ниже, чем все остальные изомеры.

Анализ:

0.2033 г вещества дали 0.0396 г CuO
0.1541 г » » 0.01058 г легко отщепляемого азота
0.1217 г » потребовали для нейтрализации 0.0587 г H_2SO_4 (конго)

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{30}N_4O_4)Cu$, %
Cu	15.56	15.67
N (амин.) . .	6.86	6.90
OH-ионы . .	16.73	16.76

Дитретичнобутиламинкуприсукцинимид



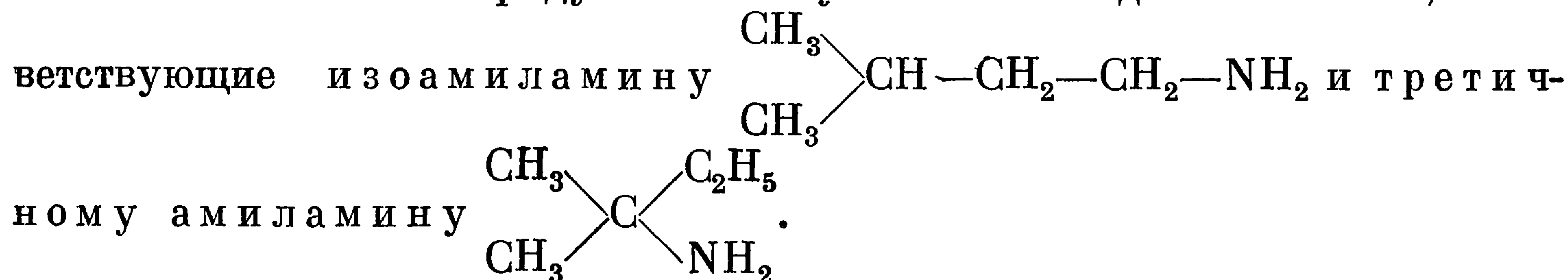
Был получен синтетически из $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ и третичного бутиламина (от Кальбаума).

По внешнему виду это вещество резко отличается от своих изомеров. Оно обладает более темным цветом, представляет сравнительно короткие призмы и вовсе не обнаруживает наклонности к образованию длинных иголочек. Точка плавления его лежит при 161°. На воздухе и в эксикаторе оно довольно легко теряет амин и как бы выветривается, принимая с поверхности зеленоватый оттенок.

Анализ тщательно отжатого препарата дал такие результаты:

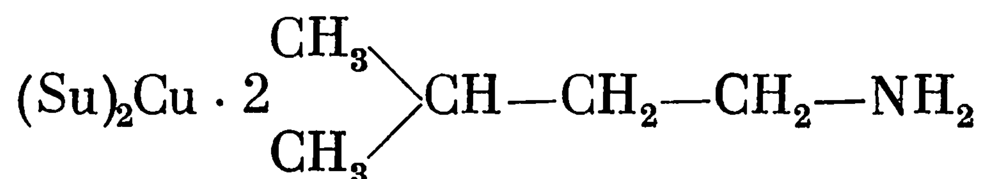
0.2888 г вещества дали 0.0564 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{30}N_4O_4)Cu$, %
Cu	15.60	15.67



В амиловом ряду ближе изучено только два комплекса, соответствующие изоамиламину $(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—NH_2$ и третичному амиламину $(CH_3)_2C(C_2H_5)NH_2$.

Диизоамиламинкуприсукцинимид



$$(Su)_2Cu \cdot 2(CH_3)_2CH—CH_2—CH_2—NH_2$$

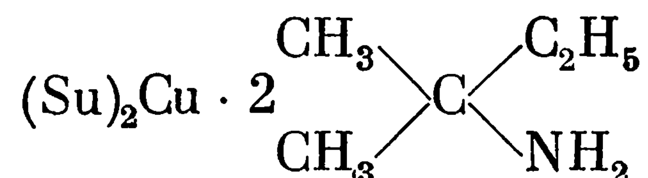
Был получен по методу окисления. Он обнаруживает большую тенденцию к образованию асбестовидной модификации. Точка плавления его лежит при 171°.

Анализ:

0.1728 г вещества дали 0.0323 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{18}H_{34}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	14.94	14.65

Дитретичноамиламинкуприсукцинимид



$$(Su)_2Cu \cdot 2(CH_3)_2C(C_2H_5)NH_2$$

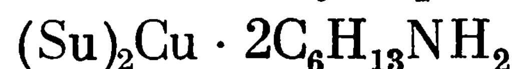
Был получен синтетически из гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ и третичного амиламина (от Кальбаума). По своим свойствам сильно напоминает дериват третичного бутиламина и в такой же степени, как этот последний, отличается от соединений с первичным алкогольным радикалом. Плавится около 142° в синюю жидкость, застывающую при охлаждении в кристаллическую массу исходного вещества.

Анализ:

0.1976 г вещества дали 0.0364 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{18}H_{34}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	14.72	14.65

Ди-*н*-гексиламинкуприсукцинимид



$$(Su)_2Cu \cdot 2C_6H_{13}NH_2$$

Был получен по методу окисления из сукцинимида и нормального гексиламина (от Кальбаума). Представляет асбестоподобную кристаллическую массу и во всех отношениях напоминает дериват изоамиламина. Т. пл. лежит при 161°.

Анализ:

0.1806 г вещества дали 0.0308 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{20}H_{38}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	13.63	13.76

Из числа первичных аминов алифатического ряда с непредельной углеводородной цепью был исследован по отношению к способности давать комплексы с куприсукцинимидом только один аллиламин $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NH_2$.

Диаллиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_3H_5NH_2$

Первоначально был получен из $CuCl_2$ сукцинимида и аллиламина. Впоследствии препарат с теми же свойствами был приготовлен и по методу окисления. Образует красивые медно-красные иглы с металлическим блеском. По условиям растворимости близок к пропиламиновому соединению. Точка плавления его лежит при 172°.

Анализ:

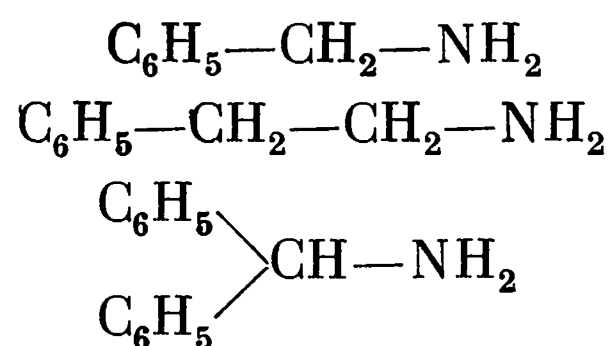
0.2654 г вещества дали 0.0559 г CuO
0.4388 г » » 0.03419 г легко отщепляемого азота
0.2167 г » » 0.03177 г азота по Кьельдалю

	Получено, %	Требуется для $(C_{14}H_{22}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	16.83	17.01
N	14.66	15.02
N (амин.)	7.79	7.51

Из аминов ароматического ряда с аминовой группой в боковой цепи были изучены следующие три представителя:

$C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2$

$C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$



Первые два соединения были выписаны от Кальбаума, последнее получено восстановлением бензофеноноксима натрием в кипящем алкогольном растворе. Во всех случаях могли быть получены типичные куприсукцинимидные производные, окрашенные в характерный красный цвет. Более подробно обследовано и анализировано пока только производное бензиламина.[33]

---

[33] Дериваты остальных двух аминов получены синтетически из гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$.

Дибензиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_6H_5CH_2NH_2$

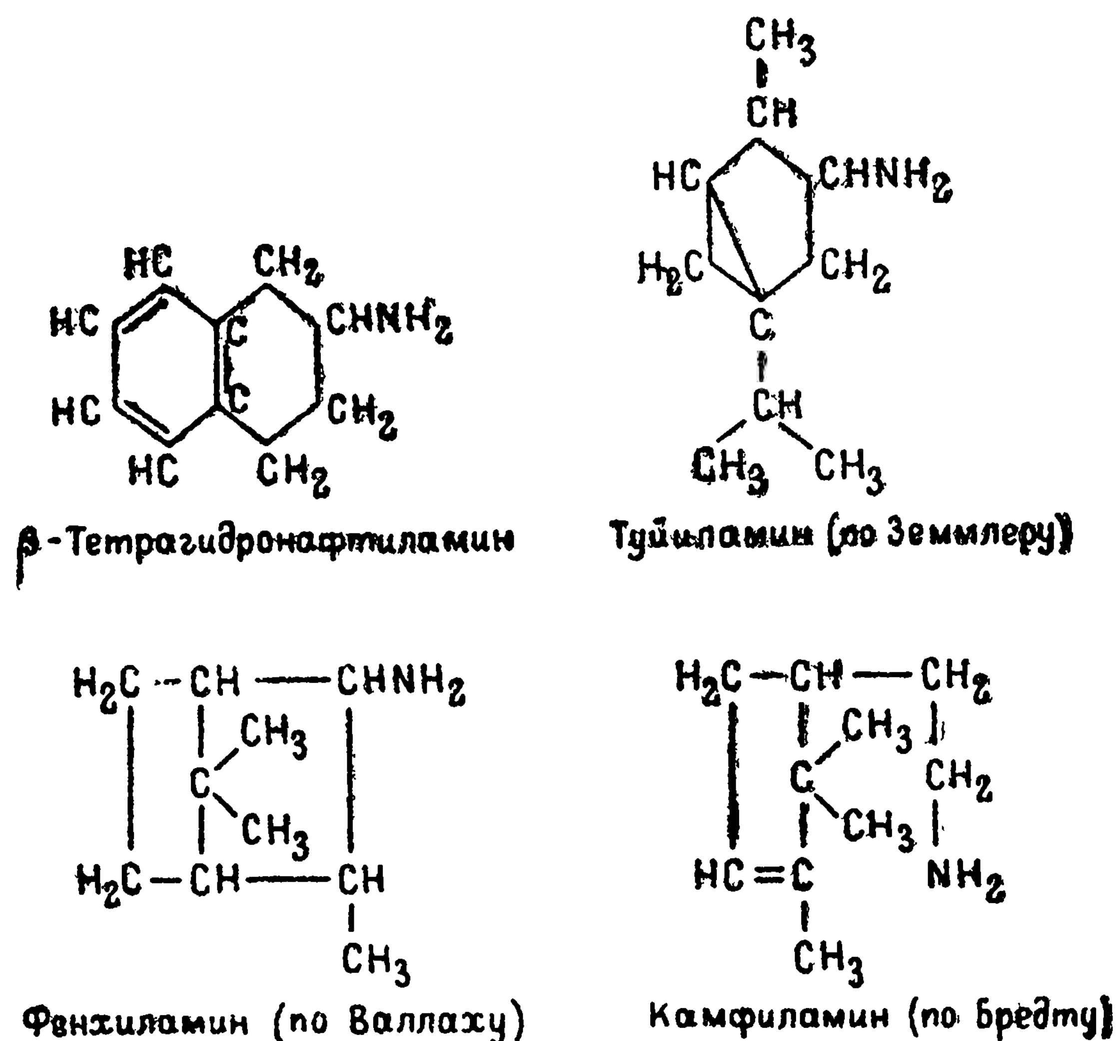
Был получен первоначально из хлорной меди, сукцинимида и бензиламина. Образует волокнистую массу, весьма трудно растворимую в холодном спирту, несколько легче в горячем; представляет собой одно из самых характерных соединений ряда $(Su)_2Cu \cdot 2a$ и потому с успехом может служить для идентификации сукцинимида. Плавится около 181° с сильным разложением.

Анализ:

0.2994 г вещества дали 0.0500 г CuO
0.2227 г » » 0.03186 г азота по Кьельдалю

	Получено, %	Требуется для $(C_{22}H_{28}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	13.34	13.43
N	11.77	11.85

Наконец, были подвергнуты исследованию еще следующие полиметиленовые и гидроароматические амины,[34] содержащие амидную группу в гидрогенизированной части цепи:



Все эти амины оказались способными к соединению с остатком $(Su)_2Cu$. В результате получаются вещества, обладающие характерным для диаминового ряда мясо- или кирпично-красным цветом.

[34] Фенхиламин и туйиламин были приготовлены путем восстановления соответствующих оксимов металлическим натрием в кипящем алкогольном растворе. В остальных случаях были взяты продажные препараты.

Дитетрагидро-β-нафтиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_{10}H_{11}NH_2$

Был получен по синтетическому методу из гексагидрата и тетрагидро-β-нафтиламина; представляет собой агрегат длинных иголочек телесного цвета, плавящихся с разложением при 168°.

Анализ:

0.1850 г вещества дали 0.0262 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{28}H_{34}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	11.32	11.48

Дикамфиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_{10}H_{17}NH_2$

Был получен по методу окисления. Реакция протекает довольно медленно и нуждается в подогревании.

Анализ:

0.2851 г вещества дали 0.0406 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{28}N_{46}O_4N_4)Cu$, %
Cu	11.38	11.23

Дифенхиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_{10}H_{17}NH_2$

Изомер предыдущего соединения, был получен путем синтеза из $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ и фенхиламина. Образует довольно крупные таблицевидные кристаллы с т. пл. 160°.

Анализ:

0.2344 г вещества потребовали для нейтрализации 0.08223 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_{28}H_{46}O_4N_4)Cu$, %
OH-ионы . . .	12.17	12.02

Дитуйиламинкуприсукцинимид

$(Su)_2Cu \cdot 2C_{10}H_{17}NH_2$

Может быть получен синтетическим путем. Отличается весьма большой растворимостью в спирте, эфире и хлороформе. Анализ не был произведен.

Из всего только что изложенного мы видим, что самые разнообразные первичные амины жирного и гидроароматического ряда обладают способ-

ностью давать характерные диаминовые соединения с остатком куприсукцинимида, причем ни состав амина, ни степень его сложности, ни его строение не обнаруживают влияния на тип образующегося комплексного соединения. Можно сказать, что во всей области комплексных соединений до сих пор не было известно ряда аналогичных производных, в которых бы определенный тип повторялся с такою правильностью среди столь многочисленных гомологов и изологов.

Отношение вторичных аминов

Способность образовать с куприсукцинимидным комплексом соединения диаминового ряда у вторичных аминов выражена значительно слабее, нежели у первичных.

Безводные соединения типа $(Su)_2Cu \cdot 2 \; {}^{R}_{R_1}\!\!>NH$ вообще не могли быть получены. Соединения, содержащие в своем составе воду, могли быть изолированы только в одном случае, для *диметиламина*.

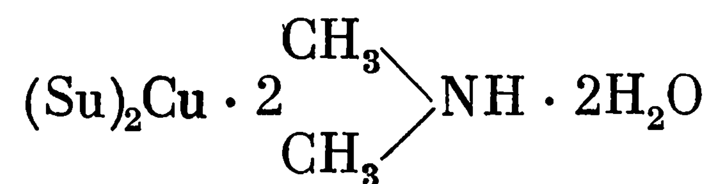
Диэтиламин, приведенный в соприкосновение с гексагидратом $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$, дает, правда, соединение красного цвета, но оно настолько легко разлагается на воздухе, особенно в присутствии влаги, что до сих пор не было получено в чистом состоянии.

Наконец, для целого ряда вторичных аминов вообще не удалось получить соединений диаминового ряда, хотя все они с $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ и дают растворы, окрашенные в интенсивно синий цвет.

Результаты качественного испытания сопоставлены в следующей табличке, в которой знак «+» означает получение, знак «—» — неполучение комплексного соединения диаминового ряда:

Диметиламин	+
Диэтиламин	+
Дипропиламин (*н*)	—
Диизобутиламин	—
Диизоамиламин	—
Метилбензиламин	—
Этилбензиламин	—

Бисдиметиламиндиаквокуприсукцинимид



$$(Su)_2Cu \cdot 2 \; {}^{CH_3}_{CH_3}\!\!>NH \cdot 2H_2O$$

Соединение это удобнее всего может быть получено по методу окисления, причем в реакцию берется 33%-ный водный раствор диметиламина (продажный от Кальбаума) и абсолютный алкоголь. Оно может быть для

очистки перекристаллизовано из горячего алкоголя с прибавлением нескольких капель амина.

Для анализа вещество было отжато между листами фильтровальной бумаги.

0.1840 г вещества дали 0.0377 г CuO
0.2815 г » » 0.0580 г CuO
0.2688 г » » 0.03885 г азота по Кьельдалю
0.2893 г » » 0.02124 г аминного азота
0.3509 г » » 0.02628 г » »
0.1406 г » потребовали для нейтрализации 0.07084 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.1342 г » » » » 0.0678 г H_2SO_4 (индик. конго)

	Получено, %	Требуется для $(C_{12}H_{26}N_4O_6)Cu$, %
Cu	16.37; 16.46	16.48
N (общ.)	14.46	14.55
N (амин.)	7.34; 7.49	7.28
OH-ионы.	17.47; 17.52	17.62

Диметиламиновое соединение представляет собой мелкокристаллический порошок темно-красного цвета с буроватым оттенком; под микроскопом оно имеет вид очень коротких, по-видимому тетрагональных, призм, с первого взгляда напоминающих кубы. При нагревании в запаянном капилляре вещество плавится с разложением около 133°.

В воде и особенно в алкоголе оно значительно легче растворимо, нежели изомерное этиламиновое соединение. Водные растворы сине-зеленого цвета, пахнут диметиламином, при стоянии, особенно в разбавленном виде, мутятся, выделяя зеленоватый осадок, вообще обнаруживают все признаки сильно выраженной гидролитической диссоциации. Некоторое представление о размерах этой последней могут дать следующие цифры депрессии и молекулярной электропроводности:

$$C=1.547;\ V=25;\ \Delta=0.22$$
$$M_{\text{выч}}=386;\ M_{\text{найд}}=132;\ i=2.94$$
$$V=50;\ \mu=112.1\ (t=25°)$$

Величина μ быстро возрастает при стоянии раствора.

Отношение третичных аминов

Третичные амины алифатического ряда совсем лишены способности давать определенные соединения с комплексом $(Su)_2Cu$. Наглядным признаком отсутствия какой-либо реакции между гексагидратом куприсукцинимида и третичными аминами служит уже то обстоятельство, что приведенные в тесное соприкосновение в присутствии спирта вещества эти не дают сначала сколько-нибудь заметной перемены цвета, между тем как обычно растворы купраминовых соединений окрашены в темно-синий цвет, несравненно более интенсивный, нежели цвет растворов гексагидрата, а также цвет растворов, содержащих купри-ионы.

И в самом деле, при окислении металлической меди в присутствии третичных аминов и сукцинимида растворение металла происходит весьма медленно, а из образующейся синевато-зеленой жидкости выделяется кристаллический порошок, представляющий, смотря по содержанию воды в растворе, или гексагидрат куприсукцинимида как таковой, или то же тело, но с меньшим содержанием воды. Аналогичный результат получается и в том случае, если к водно-спиртовому раствору хлорной меди и сукцинимида прибавить избыток 33%-ного водного триметиламина.

Следующие третичные амины были испытаны на их способность вступать в соединение с остатком куприсукцинимида[35] и дали при этом отрицательный результат: триметиламин, триэтиламин, трипропиламин (*н*), триизобутиламин, триизоамиламин, трибензиламин, диметилтуйиламин, диметилментиламин, дипропилментиламин, дибутилментиламин (*н*). Следует, однако, заметить, что присутствие третичного амина, по-видимому, предохраняет сукцинимидное соединение меди от гидролиза, и потому можно думать, что соединение, хотя и крайне нестойкое, все же образуется и здесь, только по существу дела оно не может быть изолировано.

Совершенно своеобразным является отношение к куприсукцинимиду некоторых гетероциклических третичных аминов, содержащих пиридиновое кольцо в частице, как-то: пиридина, пиколина, хинолина и пр. Эти амины обладают способностью давать с $(Su)_2Cu$ диаминовые соединения, окрашенные в красный цвет, и в этом отношении подходят к типу первичных аминов.

Более подробно пока исследовано пиридиновое соединение $(Su)_2Cu \cdot 2Py$.

Пиридиновое соединение $(Su)_2Cu \cdot 2Py$

Может быть получено или синтетически — осторожным нагреванием измельченного гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$ с алкогольным раствором пиридина, или по методу окисления. В последнем случае полезно вести реакцию при слабом нагревании (например, до 40°), и притом в присутствии небольшого количества воды.

Анализ продукта, высушенного над серной кислотой, дал такие результаты:

0.2212 г вещества дали 0.0422 г CuO
0.1960 г » » 0.0370 г CuO

	Получено, %	Требуется для $C_{18}H_{18}N_4O_4Cu$, %
Cu	15.24; 15.08	15.22

[35] Опыт производился таким образом, что измельченный гексагидрат $Su_2Cu \cdot 6H_2O$ приводился в соприкосновение с испытуемым амином в спиртовом растворе. Результаты оставались отрицательными, несмотря на изменявшиеся условия (относительные количества ингредиентов, температура и пр.) и продолжительность реакции.

Пиридиновое соединение представляет буровато-красный кристаллический порошок.

В запаянном капилляре оно плавится с разложением около 175°; в воде легко растворимо с темно-синим цветом; раствор его сильно пахнет пиридином.

Криоскопические данные:

$$C=1.665;\ V=25;\ \Delta=0.192$$
$$M_{\text{выч}}=418;\ M_{\text{найд}}=162;\ i=2.58$$

Электропроводность при 25°:

$$V=50;\quad \mu=3.05$$

Если водный раствор красного пиридинового соединения оставить испаряться под колоколом над серной кислотой, то при известной концентрации выделяются красивые призматические или игольчатые кристаллы фиолетового цвета. Анализ, произведенный с препаратами различного происхождения, привел к формуле $Cu(Su)_2 \cdot Py \cdot H_2O$.

0.2254 г вещества дали 0.0500 г CuO
0.2315 г » » 0.0516 г CuO
0.3411 г » » 0.07515 г пиридина[36]
0.3514 г » » 0.07354 г пиридина

	Получено, %		Требуется для $(C_{13}H_{15}N_3O_5)Cu$, %
Cu	17.72;	17.81	17.82
Py	22.03;	20.93	22.16

Таким образом, пиридиновое производное куприсукцинимида приближается к соответствующему аммиачному соединению в том отношении, что оно, подобно этому последнему, обладает способностью терять половину своего пиридина и переходить в гидратированное моноаминосоединение.

Существенная разница, однако, заключается в том, что аммиачное соединение, подвергаясь гидратации и потере амина, вместе с тем переходит к высшему типу $(Su)_2Cu \cdot A_4$, между тем как в соответственном соединении пиридина 1 частица амина просто обменивается на 1 частицу воды.

Если фиолетовое соединение $(Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O$ растворить в воде и полученную синюю жидкость оставить в эксикаторе над серной кислотой, то через несколько времени на дне сосуда выделяются крупные кристаллы гексагидрата $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$.

Анализ:

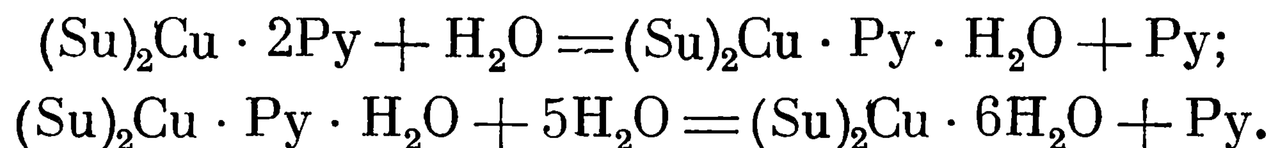
0.1684 г вещества потребовали для нейтрализации 0.0458 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_8H_{20}N_2O_{10})Cu$, %
OH-ионы .	9.44	9.25

[36] Пиридин отгонялся из водного раствора с магнезией и титровался 1/10 н. кислотой.

То же самое соединение получается при аналогичной обработке и из красного тела $(Su)_2Cu \cdot 2Py$, если взять достаточный избыток воды. Последняя реакция и представляет наиболее удобный способ для получения гексагидрата куприсукцинимида.

Процесс гидролиза, которому диаминовое соединение $(Su)_2Cu \cdot 2Py$ подвергается в водном растворе, протекает, таким образом, в две фазы:



$$(Su)_2Cu \cdot 2Py + H_2O = (Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O + Py;$$
$$(Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O + 5H_2O = (Su)_2Cu \cdot 6H_2O + Py.$$

Очевидно, мы имеем и здесь равновесную систему, состояние которой определяется относительной концентрацией воды и пиридина.

В соответствии с этим находится то обстоятельство, что из гексагидрата и пиридина в подходящих условиях могут быть получены оба пиридиновых соединения: красное и фиолетовое, и что от тела $(Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O$ в присутствии избытка пиридина (в алкогольном растворе) легко перейти к диаминовому соединению $(Su)_2Cu \cdot 2Py$.

Способность вступать в характерные комплексные соединения с медью и азотистыми основаниями не составляет исключительной особенности сукцинимида. Опыт показал, что имиды других двухосновных органических кислот обладают аналогичными свойствами.

Для имидов кислот глутаровой, фталевой и дибром-малеиновой удалось получить характерные соединения красного цвета, аналогичные по своим свойствам сукцинимидным производным типа $(Su)_2Cu \cdot 2a$. Так, из фталимида были получены соединения с аммиаком, аллиламином и бензиламином.

Ближе изучено аммиачное соединение[37] $(Ph)_2Cu \cdot 2NH_3$. Оно было получено по методу окисления и перекристаллизовано из большого количества горячего алкоголя.

Анализ препарата, высушенного над фосфорным ангидридом, дал такие результаты:

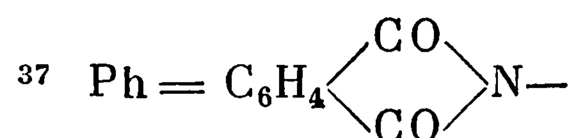
0.2819 г вещества дали 0.0571 г CuO

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{14}N_4O_4)Cu$, %
Cu.	16.18	16.31

Вещество представляет собой маленькие длинные иголочки коричнево-красного цвета, малорастворимые в спирте, особенно в холодном, и совсем нерастворимые в воде.

Производное фталимида отличается почти такой же степенью устойчивости, как и соответствующее соединение сукцинимида. Оно сохраняется без изменения в эксикаторе над серной кислотой или над фосфор-

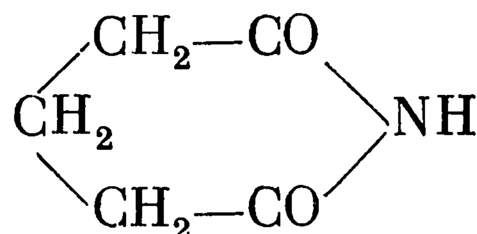
---



[37] $Ph = C_6H_4\langle(CO)_2\rangle N-$

ным ангидридом, а также на воздухе. При нагревании оно не изменяется до 250° и только при дальнейшем повышении температуры плавится с сильным разложением.

Производные глутаримида



были получены для аммиака и для следующих аминов:



CH_3NH_2, $C_3H_5NH_2$,[38] $C_6H_5CH_2NH_2$ и $(CH_3)_2NH$.

Все эти комплексные соединения относятся к диаминовому ряду и могут быть получены по методу окисления в спиртовом растворе. Анализы в большинстве случаев указывают на некоторый недостаток амина и избыток меди сравнительно с теорией. По-видимому, существует тенденция к образованию соединений основного характера.

Соединения глутаримида заметно менее устойчивы, нежели соответствующие производные фталимида и сукцинимида. Они сравнительно легко теряют элементы аммиака и аминов; водные растворы их мутнеют почти непосредственно после растворения и сильно пахнут амином. Цвет производных глутаримида в твердом виде красноватый, но скорее с фиолетовым, нежели с коричневым оттенком.

В более чистом состоянии пока удалось получить только производные бензиламина и диметиламина.

Бензиламиновое соединение[39]



$(Gl)_2Cu \cdot 2C_6H_5CH_2NH_2$

Представляет собой мелкие фиолетово-розовые иголочки, плавящиеся с разложением при 153—154°.

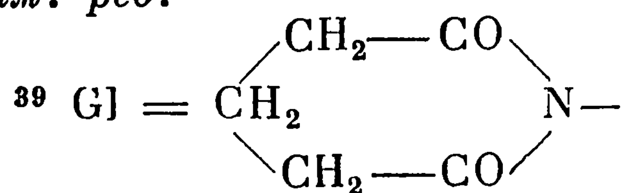
Анализ:

0.1590 г вещества потребовали для нейтрализации 0.06123 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

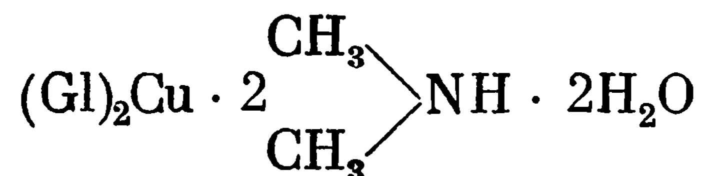
	Получено, %	Требуется для $(C_{24}H_{30}N_4O_4)Cu$, %
OH-ионы	13.36	13.55

[38] Вероятно, здесь допущена опечатка. По-видимому, это $C_2H_5NH_2$ или $C_3H_7NH_2$. — *Прим. ред.*

[39]



Диметиламиновое соединение



Подобно соответствующему производному сукцинимида содержит в своем составе 2 молекулы воды.

Анализ:

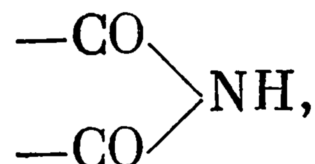
0.1508 г вещества потребовали для нейтрализации 0.0711 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.2084 г » дали 0.0400 г CuO

	Получено, %	Требуется для $C_{14}H_{26}N_4O_4Cu+2H_2O$, %
ОН-ионы .	16.35	16.43
Cu	15.34	15.36

Покончив с описанием медных производных сукцинимида и его аналогов, резюмируем и обобщим теперь главнейшие результаты, полученные при изучении свойств и превращений этих соединений.

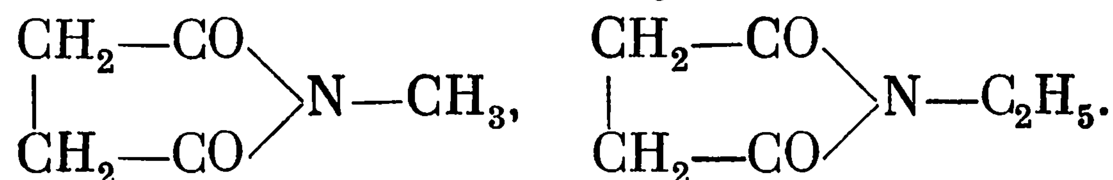
1. Прежде всего необходимо отметить как фактический вывод из всего предыдущего изложения, что имиды двухосновных органических кислот, содержащие атомную группу



обладают способностью к образованию весьма характерных куприаминовых соединений комплексного характера, в которых остаток имида связан с аммиаком или аминами.

Среди соединений этого рода наиболее типичным и богатым по числу представителей является диаминовый ряд, особенно подробно изученный нами для сукцинимида.

2. Остатки органических имидов в комплексных куприаминовых соединениях играют роль электроотрицательных (кислотных) радикалов. Это вытекает прежде всего из условий образования соединений диаминового ряда, в которых, как это совершенно очевидно, должно иметь место замещение двух водородных атомов в имиде на медь. Кроме того, непосредственные опыты показали, что производные сукцинимида, в которых водород, стоящий при азоте, подвергся замещению алкогольными радикалами, совершенно лишены способности к образованию комплексных соединений, столь характерных для самого сукцинимида. Фактически это было доказано для метил- и этилсукцинимида [40]



[40] Соединения эти были приготовлены путем сухой перегонки янтарных солей метиламина и этиламина и очищены фракционированной перегонкой под уменьшенным давлением.

3. Имидные остатки придают производным от них купраммиакатам особую устойчивость, выражающуюся, между прочим, в способности противустоять разлагающему действию воды. Поясним сказанное примером. Недавние исследования Буза[41] показали, что соединение хлорной меди с двумя молекулами аммиака $CuCl_2 \cdot 2NH_3$, по составу аналогичное соединению $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$, лишь отчасти растворимо в воде с выделением нерастворимой соли (хлорокиси). Также относится к воде и соединение $CuSO_4 \cdot 2NH_3$.

Между тем сукцинимидное производное $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ нацело растворяется в воде, и хотя подвергается при этом гидролизу, однако последний не сопряжен с распадением остатка $(Su)_2Cu$ и с образованием в сколько-нибудь значительных количествах основной соли. Весьма поучителен следующий опыт. Если к водному раствору $CuCl_2$ прибавить диметиламина или какого-нибудь другого вторичного амина (жирного ряда), то образуется осадок гидрата окиси меди, почти нерастворимый в избытке реактива; но если прибавить к жидкости сукцинимида, то осадок быстро растворяется с темно-синим цветом.

Сукцинимид, таким образом, может не только препятствовать гидролизу, но и обусловливать самое образование комплексного соединения, практически не имеющее место в отсутствие этого реагента.

4. Обращаясь к другой составной части наших комплексных соединений — к аммиаку и органическим аминам, мы замечаем здесь характерную правильность, регулирующую условия образования и относительную прочность комплексов.

Первичные амины алифатического характера, подобно аммиаку, все без исключения обладают способностью к образованию красных соединений диаминового ряда, которые в то же время отличаются и наибольшей прочностью.

Для вторичных аминов только в исключительных случаях удается приготовить соединения диаминового типа; к тому же соединения эти отличаются значительно меньшей степенью устойчивости, нежели соответствующие производные первичных аминов.

Наконец, третичные амины жирного ряда совершенно лишены способности к образованию каких-либо соединений с остатком $(Su)_2Cu$, достаточно прочных для того, чтобы их можно было изолировать. Из всех изученных нами третичных аминов только некоторые гетероциклические амины с пиридиновым ядром составляют в этом отношении исключение.

В дальнейшем изложении нам еще придется вернуться к этим любопытным соотношениям: мы постараемся обобщить указанные здесь правильности и распространить их на другие аналогичные случаи.

5. Относительно строения купраминовых дериватов сукцинимида и других органических имидов до сих пор могут быть высказаны только более или менее вероятные догадки и предположения. Приемы, обычно

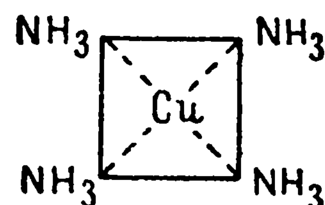
---

[41] Ann. chim. phys., 1903 [7], 29, 305.

употребляемые для экспериментальной установки строения комплексных соединений и представляющиеся наиболее надежными, как раз почти совершенно неприменимы к нашим соединениям вообще и в частности к соединениям диаминового ряда. Возьмем для примера аммиачное соединение $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$. Мы видели, какую сложную картину представляет собой состав водных растворов этого тела. Кроме исходного вещества, в растворе находятся соединения как менее богатые аммиаком, например $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$, так и более богатые, например $(Su)_2Cu \cdot 4NH_3$, кроме того, еще свободный аммиак, ионы меди и, по всей вероятности, также некоторое, хотя, вероятно, и небольшое количество свободного сукцинимида. При таких условиях ни определение электропроводности, ни криоскопические данные, ни числа переноса ионов не могут, конечно, дать определенного ответа относительно структуры соединения $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$.

Те сравнительно немногочисленные данные, которые имеются в нашем распоряжении относительно состава и свойств купраминовых дериватов сукцинимида, лучше всего укладываются в рамки координационной теории Вернера.

С точки зрения этой теории, наиболее распространенным типом среди купраминовых соединений вообще является тот, координационная емкость которого выражается числом 4. К этому типу относятся наиболее известные и отличающиеся постоянством соединения тетрамминового ряда $Cu \cdot 4NH_3 \cdot X_2$, содержащие, по Вернеру, двухвалентный комплексный ион



связанный с двумя ионизованными остатками X.

Сюда же относятся и диамминовые соединения $Cu \cdot 2NH_3 \cdot X_2$, причем здесь, однако, в отличие от тетрамминового ряда, все компоненты частицы предполагаются находящимися в первой сфере, как это выражается схемами:



Ионизация, следовательно, не имеет места.

Мы думаем, что купридиаминовые производные сукцинимида по своему составу как раз примыкают к соединениям типа $[Cu2aX_2]$ и что, следовательно, их координационное строение должно изображаться аналогичным образом, например:



$[Cu(Su)_2 2NH_3]$, $[Cu(Su)_2 2CH_3NH_2]$ и т. д.

Против такого допущения можно было бы возразить, что диаминовые соединения в водном растворе проводят ток, между тем как вышеописанные формулы отвечают неэлектролитам.

Однако подобное рассуждение нельзя признать правильным. Не следует забывать, что соединения $(Su)_2Cu \cdot 2a$ в водном растворе гидролитически диссоциированы и что освобождающиеся при этом продукты, по крайней мере отчасти, являются заведомо электролитами.

Таковыми прежде всего являются свободные основания — аммиак и амины. С другой стороны, не исключена возможность того, что куприминовые соединения, образовавшиеся в результате гидролиза через потерю части аммиака или аминов, заключавшихся в исходных продуктах, могут сами оказаться электролитами. Состав двух подобного рода соединений $(Su)_2Cu \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ и $(Su)_2Cu \cdot CH_3NH_2 \cdot 3H_2O$ делает подобное предположение не только возможным, но даже вероятным. Если принять, что и в этих телах атом меди сохраняет свою координационную емкость равной 4, то их строение выразилось бы такими формулами:



$$[CuNH_3 3H_2O]Su_2 \quad \text{и} \quad [CuCH_3NH_2 3H_2O]Su_2.$$

Другими словами, соединения эти могут быть рассматриваемы, поскольку, конечно, они сами являются постоянными в водном растворе, как настоящие электролиты с комплексными ионами типа $[Cua3H_2O]^{++}$.

С этой точки зрения описанные нами гидраты $[CuNH_3 3H_2O]Su_2$ и $[CuCH_3NH_2 3H_2O]Su_2$ могли бы быть рассматриваемы как аналоги тетрамминовых соединений $[Cu4NH_3]X_2$ и представляли бы собой новый случай проявления весьма обычной аналогии между соединениями, образующимися одно из другого через частичное замещение аммиака водою.

Если изложенный взгляд на строение моноаминтриаквосоединений справедлив, то становится понятным, откуда берутся те сравнительно высокие цифры молекулярной электропроводности, которые наблюдаются для водных растворов соединений диаминового ряда.

При всем том следует отметить, что наблюденные цифры во всяком случае значительно меньше обычной нормы для бинарных электролитов с одним комплексным ионом. К тому же они быстро возрастают с разведением раствора, как это весьма рельефно вытекает из сопоставления соответствующих данных для аммиачного и метиламинового соединений:

v	$(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ μ	$(Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2$
12.5	25.8	53.6
25.0	32.6	66.3
50.0	39.5	95.5
100.0	49.3	—
200.0	65.4	—

Можно думать, что в достаточно концентрированных растворах величина μ была бы близка к нулю. К сожалению, осуществлению подобных опытов препятствует сравнительно малая растворимость диаминовых соединений.

Наконец, отметим как весьма интересное обстоятельство, что дипиридиновое соединение $(Su)_2Cu \cdot 2Py$, в водном растворе почти не проводящее

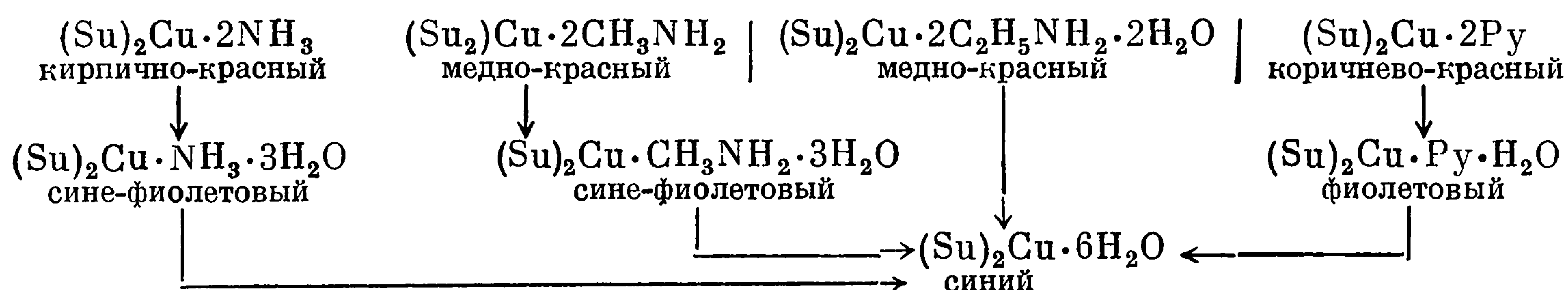
тока, при гидролизе дает тело $(Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O$, которое, с точки зрения теории Вернера, вероятно, отвечает строению $[Cu(Su)_2PyH_2O]$ и потому уже на основании априорных соображений должно бы быть неэлектролитом.

6. Весьма интересным свойством медных соединений органических имидов представляется их окраска. Все соединения диаминового ряда, как гидратированные, так и негидратированные, окрашены в один и тот же характерный кирпично-красный или медно-красный цвет различных оттенков.

При потере части аммиака или амина, как это прослежено для производных сукцинимида, одновременно происходят фиксация воды и образование тел моноаминового ряда, обладающих уже иной, именно сине-фиолетовой окраской.

Наконец, полное удаление амина приводит к гексагидрату $(Su)_2Cu \cdot 6H_2O$, окрашенному в сравнительно мало интенсивный синий цвет.

Эти соотношения наглядно представлены в следующей схеме:



Последовательное изменение цвета из красного в фиолетовый, а затем в синий, изменение, соответствующее (в простейшем случае) перемещению абсорбционной полосы в спектре поглощения данного тела от фиолетового конца спектра к красному, по предложению Шютце, получило название батохромного, или понижения цвета.

Обратное изменение было названо повышением, или гипсохромным изменением цвета. Исследования Шютце,[42] Крюсса[43] и целого ряда других авторов показали, что батохромное изменение цвета обычно наступает под влиянием вступления в частицу данного соединения специальных «батохромных» атомов или атомных групп. Такими батохромными группами являются, между прочим, все углеводородные радикалы: CH_3, C_2H_5, C_6H_5 и пр. Под влиянием введения таких групп в частицу, например фуксина, получаются фиолетовые и синие краски (метилвиолет, кристаллвиолет и пр.).

С другой стороны, Н. С. Курнаковым[44] и другими было указано на то обстоятельство, что среди соединений комплексного характера (аммиака-

---

[42] Z. phys. Chem., 1892, 9, 109.

[43] Ber., 1883, 16, 2051; 1885, 18, 1426; 1889, 22, 2065; Z. phys. Chem., 1888, 2, 312.

[44] Курнаков Н. С., ЖРФХО, 1897, 28, 706.

тов, гидратов и пр.) весьма часто понижение цвета обусловливается потерей элементов аммиака, воды и пр., например, в следующем ряду:

	$Co6NH_3Cl_3$	$Co5NH_3Cl_3$	$Co4NH_3Cl_3$
	Лутеосоль	Пурпуреосоль[45]	Празеосоль
Цвет:	желтый	красный	зеленый

Обращаясь к нашему случаю, мы видим, что здесь батохромное изменение цвета не может быть обусловлено ни одним из вышеуказанных двух факторов, оказывающих влияние в другах случаях.

При переходе от диаминового ряда к моноаминовому и далее к гексагидрату куприсукцинимида имеет место не правильное накопление или удаление каких-либо групп, составляющих комплексную частицу, а происходит как бы частичное вытеснение аммиака и аминов водой. Притом общее число аминовых и водных частиц в одних случаях повышается (например, при переходе $(Su)_2Cu \cdot 2NH_3$ в $(Su)_2CuNH_3 \cdot 3H_2O$ и пр.), в других остается без изменения (например, при переходе $(Su)_2Cu \cdot 2Py$ в $(Su)_2Cu \cdot Py \cdot H_2O$).

По-видимому, здесь решающее значение имеет не общее число таких частиц, соединенных с комплексом $(Su)_2Cu$, а число частиц основного характера (аммиака или аминов). Понижение этого числа вызывает батохромное изменение цвета, повышение — наоборот.

Быть может, такое изменение цвета находится в ближайшей зависимости от способа связи между атомом меди и сукцинимидным остатком. Однако в настоящее время для разрешения этого вопроса еще не имеется достаточного количества данных.

Небесполезно будет, впрочем, указать здесь и на то обстоятельство, что в некоторых органических красках ослабление основного характера влечет за собой понижение цвета.[46] Возможно поэтому, что и в нашем случае имеет место подобного рода непосредственное влияние основности комплексного соединения на его окраску.

2. Никелевые производные сукцинимида

Никелевые соединения сукцинимида до сих пор еще не были предметом исследования и получены нами впервые. В общем они представляют весьма близкую аналогию с описанными выше сукцинимидными соединениями меди. Аналогия эта сказывается как в сходном составе, так и в близости физических и химических свойств этих соединений.

Все изученные до сих пор сукцинимидникелевые соединения содержат один и тот же общий остаток $(Su)_2Ni$, аналогичный $(Su)_2Cu$ и связанный с различным числом частиц воды, аммиака или аминов.

---

[45] Интересно отметить, что розеосоль $Co5NH_3 \cdot H_2O \cdot Cl_3$ по цвету почти совпадает с пурпуреосолью, так что потеря 1 мол.[екулы] воды в данном случае не оказывает влияния на цвет.

[46] Stock A., J. prakt. Chem., 1893, [2], 47, 401; Kehrmann F., Arch. sci. phys. nat. Genève, 1900 [4], 10, 97.

Соединения никельсукцинимида с моноаминами жирного ряда

Как для соответствующих соединений меди, и здесь наиболее характерным является диаминовый ряд, на котором мы прежде всего и остановим наше внимание. Вещества, относящиеся к этому ряду, отвечают общей формуле $(Su)_2Ni \cdot 2a$ и во многих отношениях обнаруживают близкое сходство с соединениями типа $(Su)_2Cu \cdot 2a$.

Способы получения диаминовых соединений никельсукцинимида остаются те же, что и для соответствующих соединений меди, с тою, однако, разницею, что металлический никель, как мало склонный к самоокислению под влиянием свободного кислорода, в данном случае является непригодным в качестве исходного материала.

Наиболее удобными для получения диаминовых соединений являются следующие две реакции.

1. Взаимодействие солей закиси никеля, например $NiCl_2$, с аминами в присутствии сукцинимида. Реакция совершается в тех же условиях, как и при медных соединениях, и может быть выражена следующим равенством:



$$2SuH + 4a + NiCl_2 = Ni(Su)_2 \cdot 2a + 2a \cdot HCl.$$

2. Другой прием (синтетический) — основан на реакции прямого присоединения амина к описанному ниже гидрату сукцинимидникеля $Ni(Su)_2 \cdot 8H_2O$:



$$(Su)_2Ni \cdot 8H_2O + 2a = (Su)_2Ni \cdot 2a + 8H_2O.$$

Реакция совершается легко в алкогольном растворе при осторожном нагревании ингредиентов на водяной бане.

Соединения ряда $(Su)_2Ni \cdot 2a$ представляют вещества *желтого* цвета, кристаллизующиеся в виде длинных игл, переплетающихся между собой и образующих массу, похожую на войлок или на асбест и весьма напоминающую куприаминовые соединения сукцинимида. При нагревании выше 200° никелевые соединения по большей части разлагаются не плавясь, чернеют и вспучиваются.

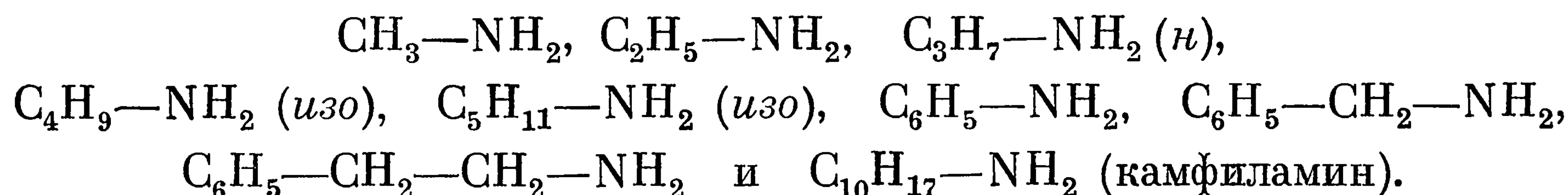
В эксикаторе над серной кислотой они сохраняются долгое время без изменения. Растворимость их в воде и алкоголе значительно меньше, нежели для соответствующих соединений сукцинимидной меди, и растворы, особенно водные, заметно менее устойчивы. Цвет растворов бледно-зеленый с голубоватым оттенком. Водные растворы пахнут амином и очень быстро мутнеют при стоянии. В большинстве случаев не удается даже получить их совершенно прозрачными.

Отношение к реагентам. *Кислоты*, как *минеральные*, так и *органические*, вызывают разложение соединений $(Su)_2Ni \cdot 2a$ на их компоненты с образованием соответствующих солей амина и никеля и с выделением свободного сукцинимида.

Сероводород и сернистый аммоний также вызывают полное разложение комплексного соединения с образованием сернистого никеля.

Диметилглиоксим[47] дает ярко-красный осадок соответствующего глиоксимина.

До сих пор соединения типа $(Su)_2Ni \cdot 2a$ получены для следующих первичных аминов:[48]



$$CH_3—NH_2,\ C_2H_5—NH_2,\ C_3H_7—NH_2\,(н),$$

$$C_4H_9—NH_2\,(изо),\ C_5H_{11}—NH_2\,(изо),\ C_6H_5—NH_2,\ C_6H_5—CH_2—NH_2,$$

$$C_6H_5—CH_2—CH_2—NH_2 \text{ и } C_{10}H_{17}—NH_2 \text{ (камфиламин).}$$

Таким образом, способность к образованию тел диаминового ряда является в данном случае столь же распространенным свойством первичных аминов, как и в случае соответствующих медных соединений.

Любопытное исключение, по-видимому, представляет только аммиак. При действии водно-алкогольного аммиака на гидрат никельсукцинимида получается соединение, кристаллизующееся в красивых кристаллах голубого цвета. По предварительному анализу, оно отвечает составу $(Su_2)Ni \cdot 3NH_3 \cdot 3H_2O$. Получить же соединение с 2 частицами NH_3 не удалось, несмотря на различные попытки, предпринятые в этом направлении.

Метиламиновое соединение $(Su)_2Ni \cdot 2CH_3NH_2$

Было приготовлено путем взаимодействия гидрата никельсукцинимида с алкогольным раствором метиламина.

Анализ:

0.2628 г вещества потребовали для нейтрализации 0.1616 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.2076 г » дали при отгонке с магнезией количество амина, отвечающее 0.06453 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(C_{10}H_{18}N_4O_4)Ni$, %
ОН-ионы	21.32	21.46
N (амин.)	8.90	8.86
Ni (по разности)	18.19	18.52

Определение электропроводности дало такие результаты (при 25°):

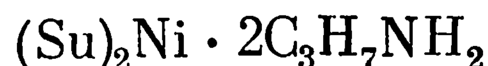
$$V = 50;\quad \mu = 58.6$$

Величина μ быстро возрастает с течением времени, что стоит в очевидной связи с сильным помутнением раствора.

[47] Характерный реагент на никель. См. ниже гл. II и Ber., 1905, 38, 2520. (См. с. 62 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[48] Для всех этих соединений, кроме этиламинового, бензиламинового и фенилэтиламинового, состав был установлен анализами (см. ниже).

Пропиламиновое соединение



$(Su)_2Ni \cdot 2C_3H_7NH_2$

Было получено из нормального пропиламина, $NiCl_2$ и сукцинимида в спиртовом растворе.

0.3618 г вещества потребовали для нейтрализации 0.1907 г H_2SO_4 (индик. конго)

	Получено, %	Требуется для $(C_{14}H_{26}N_4O_4)Ni$, %
ОН-ионы . . .	18.28	18.24

Изобутиламиновое соединение



$(Su)_2Ni \cdot 2C_4H_9NH_2$ (*изо*)

Было получено из $NiCl_2$, сукцинимида и изобутиламина в алкогольном растворе.

0.2806 г вещества при отгонке с магнезией дали количество амина, отвечающее 0.0694 г H_2SO_4

0.3864 г » потребовали для нейтрализации 0.1883 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_{16}H_{30}N_4O_4)Ni$, %
N (амин.) . . .	7.08	7.00
ОН-ионы . . .	16.90	16.96
Ni (по разн.) .	14.36	14.64

Изоамиламиновое соединение



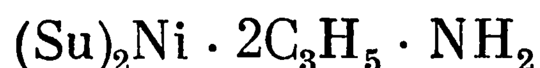
$(Su)_2Ni \cdot 2C_5H_{11}NH_2$ (*изо*)

Вещество это было получено подобно предыдущему, а также из гидрата никельсукцинимида и изоамиламина.

0.1696 г вещества потребовали для нейтрализации 0.07742 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_{18}H_{34}N_4O_4)Ni$, %
ОН-ионы . . .	15.83	15.85

Аллиламиновое соединение



$(Su)_2Ni \cdot 2C_3H_5 \cdot NH_2$

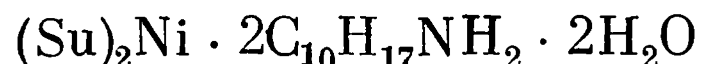
Было получено из гидрата сукцинимидникеля и аллиламина в спиртовом растворе.

0.3385 г вещества дали при отгонке с магнезией количество амина, отвечающее 0.08963 г H_2SO_4

0.2940 г » потребовали для нейтрализации 0.1544 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_{14}H_{22}N_4O_4)Ni$, %
N (амин.) . . .	7.58	7.61
ОН-ионы . . .	18.21	18.44

Камфиламиновое соединение



$$(Su)_2Ni \cdot 2C_{10}H_{17}NH_2 \cdot 2H_2O$$

При действии камфиламина на гидрат сукцинимидникеля в присутствии алкоголя непосредственно не получается желтого тела. При нагревании на водяной бане все переходит в раствор, и из профильтрованной голубовато-зеленой жидкости по охлаждении выделяются игольчатые кристаллики лилового цвета. Состав их отвечает вышенаписанной формуле с 2 частицами воды. Для анализа одна часть вещества, промытого спиртом, была отжата между листами пропускной бумаги, другая — высушена на воздухе.

0.2414 г вещества потребовали для нейтрализации 0.07935 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.1940 г » » « 0.06357 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.1856 г » дали 0.0487 г $NiSO_4$

	Получено, %	Требуется для $(C_{28}H_{46}N_4O_4)Ni$, %
OH-ионы. .	11.40; 11.37	11.39
Ni	9.95	9.83

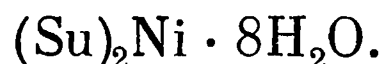
При 100° вещество постепенно теряет воду и переходит в безводное соединение $(Su)_2Ni \cdot 2C_{10}H_{17}NH_2$.

Отношение вторичных и третичных аминов к никельсукцинимиду почти совершенно аналогично отношению этих аминов к куприсукцинимиду.

Из вторичных аминов только для диметиламина могло быть получено кристаллическое вещество желтого цвета, по-видимому, принадлежащее к диаминовому ряду, но оно оказалось столь мало устойчивым и так легко теряло амин на воздухе, что до сих пор для него не удалось получить определенных аналитических результатов.

Что касается третичных аминов, то они вовсе лишены способности реагировать с никельсукцинимидом, причем такое пассивное отношение распространяется в этом случае и на основания пиридинового ряда.

Взаимодействием хлористого или уксуснокислого никеля с избытком сукцинимида и триметиламином в водном или водно-алкогольном растворе можно приготовить гидрат никельсукцинимида. К сожалению, это соединение невозможно перекристаллизовать и потому еще не удалось получить его в совершенно чистом состоянии. Состав его, по-видимому, выражается формулой



$$(Su)_2Ni \cdot 8H_2O.$$

Анализ вещества, промытого водой и отжатого между листами фильтровальной бумаги, дал такие результаты:

0.1644 г вещества потребовали для нейтрализации 0.03947 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.1791 г » » » » 0.0443 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

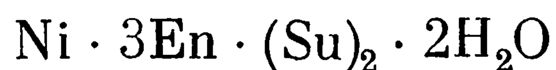
0.2770 г вещества дали 0.1056 г $NiSO_4$
0.1976 г » » 0.0780 г $NiSO_4$
0.2814 г » » 0.02135 г N по Кьельдалю
0.3436 г » » 0.02627 г N » »

	Получено, %	Требуется для $(C_8H_{30}N_4O_{12})Ni$, %
OH-ионы . . .	8.33; 8.58	8.53
Ni	14.46; 14.97	14.71
N	7.59; 7.64	7.04

Соединение никельсукцинимида с диаминами жирного ряда

Если к гидрату никельсукцинимида прибавить этилендиамин, то происходит взаимодействие, сопровождаемое резким изменением цвета из голубовато-зеленого в розовый с фиолетовым оттенком. Исследование получающегося при этом продукта показало, что реакция протекает здесь существенно иначе, нежели между $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$ и моноаминами жирного ряда. Именно, на каждый атом никеля фиксируются три частицы диамина и две частицы воды. Образующееся таким образом соединение отвечает формуле $(Su)_2Ni \cdot 3En \cdot 2H_2O$.[49]

Триэтилендиаминникельсукцинимид



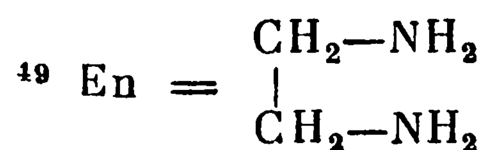
Для получения этого вещества гидрат $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$ измельчается в порошок и обливается равным по весу количеством продажного этилендиамина (моногидрата), после чего прибавляется немного спирту и образовавшийся кристаллический продукт переводится в раствор осторожным нагреванием.

При охлаждении раствора вещество выпадает в виде мелких розовато-фиолетовых призмочек. Для очистки оно может быть 1—2 раза перекристаллизовано из теплого 95%-ного алкоголя.

Анализ продукта, тщательно отжатого между листами пропускной бумаги, дал такие результаты:

0.1482 г вещества дали 0.0486 г $NiSO_4$
0.2192 г » » 0.05214 г азота по Кьельдалю
0.1784 г » потребовали для нейтрализации 0.149 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1609 г » » » » 0.1329 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

	Получено, %	Требуется для $(C_{14}H_{32}N_8O_4)Ni \cdot 2H_2O$, %
Ni . . .	12.44	12.46
N	23.79	23.83
OH-ионы.	28.97; 28.64	28.87



Определение молекулярного веса в водном растворе по способу Рауля дало величину i, близкую к 3:

C	Δ	$M_{выч}$	$M_{найд}$	i
1.562	0.19	157.1	153.7	3.07
2.772	0.34	157.1	152.5	3.09
3.867	0.455	157.1	158.9	2.97

Электропроводность при 25°:

V	1000	2000
μ	201.1	222.6

Триэтилендиаминникельсукцинимид легко теряет воду при 100°, а также в эксикаторе над серной кислотой. Однако в этих условиях начинается уже выделение диамина, и потому опыт не может быть произведен количественно. При нагревании в запаянном капилляре до 200° и выше вещество постепенно темнеет и разлагается, не плавясь. Оно легко растворимо в воде, несколько труднее в спиртах, метиловом и этиловом, и почти нерастворимо в эфире.

Водные растворы розовато-фиолетового цвета. Они показывают следующие характерные реакции.

Кислоты, даже слабые, например уксусная, вызывают полное разложение с образованием солей никеля, с одной стороны, и диамина — с другой.

При отгонке с $Mg(OH)_2$ улетучиваются лишь следы этилендиамина, что указывает на значительную устойчивость комплексного тела.

Сероводород и сернистый аммоний дают черный осадок сернистого никеля.

Диметилглиоксим дает характерный ярко-красный осадок никелевого диметилглиоксимина.

Хлороплатинит калия K_2PtCl_4 дает кристаллический осадок телесного цвета.

[Платинохлористоводородная кислота] H_2PtCl_6 образует объемистый осадок оранжевого цвета.

Дитионовонатриевая соль дает розовато-фиолетовый осадок, состоящий из микроскопических иголочек.

Сопоставляя реакции, обнаруживаемые диаминовым соединением, с результатами, полученными при определении его молекулярного веса и электропроводности, мы должны заключить, что в водных растворах этого тела содержится довольно прочный комплексный ион $[Ni3En]^{++}$, вступающий в реакции солевого обмена и разлагающийся только под влиянием таких энергичных агентов, как кислоты, сернистый аммоний и пр.

Что касается до сукцинимидного остатка, то он в данном случае функционирует в качестве отрицательного иона и притом, как показали специальные опыты,[50] присутствует в комплексной частице как таковой, не

[50] Из соединения $Ni3En(Su)_2 \cdot 2H_2O$ был выделен свободный сукцинимид и распознан обычными способами, в том числе и по образованию купри- и никельаминовых комплексов.

подвергаясь предварительно какому-либо изменению, например гидратации и пр.

Ввиду сказанного нельзя не признать, что описанное соединение $Ni3En(Su)_2 \cdot 2H_2O$ является одним из представителей триэтилендиаминовых соединений никеля $Ni3EnX_2$, отвечающих комплексному основанию $[Ni3En](OH)_2$ и подробно изученных А. Вернером[51] и Н. С. Курнаковым.[52] В этих соединениях каждой молекуле этилендиамина соответствует координационная емкость 2 и, следовательно, вся частица построена по шестерному типу $[Ni6a]X_2$. Наше соединение следует считать за сукцинимидную соль основания $[Ni3En](OH)_2$, и строение его будет поэтому выражаться формулой $[Ni3En]Su_2 \cdot 2H_2O$.

Соответственно такому строению оно в водном растворе диссоциирует на 3 иона, а по величине молекулярной электропроводности приближается к сернокислой соли $[Ni3En]SO_4$.

Интересно отметить, что хлористая и бромистая соли: $[Ni3En]Cl_2$ и $[Ni3En]Br_2$, подобно сукцинимидной, кристаллизуются с двумя частицами воды.

Своеобразное отношение этилендиамина к никельсукцинимиду заставило обратить внимание на другие диамины и изучить их взаимодействие с гидратом $Ni(Su)_2 \cdot 8H_2O$.

Прежде всего представлялось интересным изучить отношение других 1,2-диаминов, ближайших гомологов этилендиамина. Опыты, предпринятые в этом направлении, дали такие результаты.

Пропилендиамин с никельсукцинимидом в присутствии спирта дает раствор, окрашенный в фиолетовый цвет, но из этого раствора не удается выделить какого-либо кристаллического продукта. Если, однако, по испарении спирта растворить остаток в воде и к раствору прибавить роданистого калия или аммония, то выпадают характерные розовато-фиолетовые иголочки роданистой соли трипропилендиаминникеля $[Ni3Pn](SCN)_2$.[53] Соль эта, уже описанная А. Вернером, была получена им при осаждении сульфата $[Ni3Pn]SO_4$ роданистым калием.

Чистота нашего препарата была подтверждена анализом:

0.1858 г вещества потребовали для нейтрализации 0.138 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(C_{11}H_{30}N_8S_2)Ni$, %
ОН-ионы. .	25.76	25.68

Таким образом, хотя соединение $(Su)_2Ni$ с пропилендиамином и не удается изолировать, так как оно дурно кристаллизуется, однако в вод-

[51] Werner A., Z. anorg. Chem., 1899, **21**, 211.
[52] Курнаков Н. С., ЖРФХО, 1899, **31**, 688.
[53] Pn = CH_3—CH(—NH_2)—CH_2—NH_2

ном растворе его приходится допустить существование ионов $[Ni3Pn]^{++}$. Взаимодействие тела $[Ni3Pn]Su_2$ с NH_4SCN, следовательно, протекает по уравнению



$$[Ni3Pn]Su_2 + 2NH_4SCN = [Ni3Pn](SCN)_2 + 2SuH + 2NH_3.$$

Бутилендиамин.[54] $\underset{\displaystyle NH_2}{CH_3{-}\overset{|}{C}H}{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\overset{|}{C}H{-}CH_3}$ ведет себя по отношению к $Ni(Su)_2 \cdot 8H_2O$ подобно двум предыдущим аминам: получаются растворы, окрашенные в розовато-фиолетовый цвет и дающие типические реакции на ион $[Ni3Bn]^{++}$.[55] Изучение происходящих при этом соединений еще не закончено.

Подобно 1,2-диаминам жирного ряда, относится к гидрату никельсукцинимида также и представитель ряда 1,3-диаминов триметилендиамин $NH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$.

Облитый алкогольным раствором этого диамина гидрат никельсукцинимида растворяется с розовато-фиолетовым цветом. Из полученной жидкости при испарении в эксикаторе над серной кислотой выделяются пластинчатые кристаллы, которые, однако, по своей гигроскопичности и весьма большой растворимости в спирте не могли быть достаточно очищены. Высушенное на пористой пластинке вещество по анализу дало результаты, довольно близко подходящие к составу $Ni \cdot 3Tr(Su)_2 \cdot 2H_2O$.[56]

Водные растворы этого соединения обладают фиолетовым цветом. Роданистый калий осаждает из них описанное ниже весьма характерное соединение $Ni \cdot 2Tr(SCN)_2$, аналогичное этилендиаминовому производному $Ni \cdot 2En(SCN)_2$, полученному Вернером.[57]

Таким образом, насколько позволяют о том судить вышеприведенные опыты, 1,2- и 1,3-диамины, соединяясь с комплексом $(Su)_2Ni$, образуют производные фиолетового цвета, содержащие на каждый атом никеля 3 (и во всяком случае не менее 2) молекул диамина. Соединения эти хорошо растворимы в воде и сильно ионизированы. Притом ни в одном из вышеприведенных случаев не удавалось наблюдать образования желтых соединений диаминового ряда типа $(Su)_2Ni \cdot 2a$ (где a отвечает 1 эквиваленту диамина).

Существенно иначе относятся к никельсукцинимиду 1,4- и 1,5-диамины. Разница между триметилендиамином и тетраметилендиамином является здесь настолько резкой, что производит впечатление скачка. Основания эти, как будто, относятся к двум совершенно различным клас-

---

[54] Был получен из диметилглиоксима $\underset{\displaystyle NOH}{CH_3{-}\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle NOH}{\overset{\|}{C}{-}CH_3}$ восстановлением в абсолютно-алкогольном растворе металлическим натрием. Angeli A., Ber., 1890, **23**, 1357.

[55] Bn — бутилендиамин.

[56] Tr — триметилендиамин.

[57] Z. anorg. Chem., 1899, **21**, 231.

сам. Наоборот, отношение тетраметилендиамина и пентаметилендиамина представляется совершенно одинаковым.

Если к одной молекуле гидрата $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$ прибавить спиртовой раствор тетраметилендиамина в количестве, превышающем 3 молекулы, то в первый момент, особенно при легком нагревании, порошок гидрата почти сполна переходит в раствор с сине-зеленым цветом, но вслед затем наступает обильное выделение аморфного осадка, окрашенного в желтый цвет. Осадок этот нерастворим в воде, в алкоголе и в большинстве других обычно употребляемых растворителей. При рассматривании под микроскопом он не обнаруживает никаких следов кристаллической структуры.

То же самое тело получается, и притом значительно удобнее, при взаимодействии теоретических количеств $NiCl_2$ (1 мол.) и сукцинимида (2 мол.) с избытком (2—4 мол.) тетраметилендиамина в спиртовом растворе. Сначала растворяют в спирту хлористый никель и сукцинимид и затем к теплому раствору прибавляют диамин, разбавленный несколькими объемами спирта. При смешении растворов образуется совершенно прозрачная сине-зеленая жидкость, из которой вслед затем происходит обильное выделение аморфного желтого осадка.

Для анализа [58] желтое вещество промывалось спиртом и высушивалось над серной кислотой, частью также отжималось между листами пропускной бумаги.

0.2110 г вещества потребовали для нейтрализации 0.1158 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1556 г » » » » 0.08293 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1482 г » » » » 0.0781 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1766 г » дали 0.02867 г азота по Кьельдалю
0.1318 г » » 0.0254 г NiO

	Получено, %	Требуется для $(Su)_2Ni \cdot Tn \cdot H_2O$, %
OH-ионы .	19.03; 18.48; 18.58	18.84
N	16.23	15.56
Ni	15.14	16.26

Результаты анализов ближе всего подходят к формуле $(Su)_2Ni \cdot Tn \cdot H_2O$.[59] Однако колебания между отдельными анализами для препаратов различного приготовления настолько велики, что вышенаписанная формула имеет только приближенное значение. Состав вещества не является вполне постоянным.

Как уже было указано, совершенно аналогично тетраметилендиамину относится и пентаметилендиамин (кадаверин).

При взаимодействии $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$, а также смеси $NiCl_2$ и сукцинимида с пентаметилендиамином получается аморфное тело желтого цвета, не-

[58] Мы приводим только часть произведенных анализов.

[59] $Tn = (CH_2)_4\langle {NH_2 \atop NH_2}$

растворимое в воде и в алкоголе и по составу отвечающее формуле $(Su)_2Ni \cdot Pen \cdot H_2O$.[60]

Ряд анализов, часть которых далее приводится, и здесь обнаружил такие же колебания в составе, какие наблюдаются для производного тетраметилендиамина.

0.1764 г вещества потребовали для нейтрализации 0.0913 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1806 г » » » » 0.0918 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2102 г » » » » 0.1062 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2078 г » » » » 0.1097 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

0.2022 г вещества дали 0.0840 г $NiSO_4$
0.1973 г » » 0.0755 г $NiSO_4$
0.1806 г » » 0.02695 г азота по Кьельдалю

	Получено, %	Требуется для $(Su)_2Ni \cdot Pen \cdot H_2O$, %
OH-ионы	17.95; 17.62; 18.30; 17.52	18.14
Ni	15.76; 14.51	15.65
N	14.92	14.97

По своему отношению к реагентам оба соединения — тетра- и пентаметиленовое — весьма близки между собой.

Кислоты вызывают полное разложение, так что можно отдельно титровать ими $Ni(OH)_2$ и диамин.

Едкие щелочи и аммиак не действуют заметным образом.

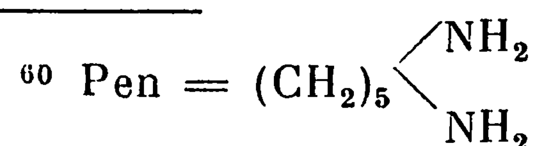
Сероводород и сернистый аммоний вызывают почернение с образованием сернистого никеля.

Диметилглиоксим при нагревании в присутствии воды дает красные микроскопические кристаллики глиоксимина.

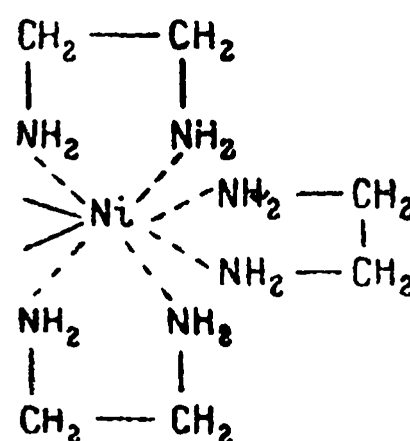
Этилендиамин моментально изменяет цвет из желтого в розовато-фиолетовый и вызывает превращение исходного вещества в описанное выше соединение $(Su)_2Ni \cdot 3En \cdot 2H_2O$.

Итак, по своему отношению к никельсукцинимидному остатку диамины с различным положением амидных групп резко разделяются на две категории. К первой принадлежат 1,2- и 1,3-диамины, которые образуют кристаллические легкорастворимые соединения, окрашенные в розовато-фиолетовый цвет и содержащие на каждый атом никеля по 3 (или по 2) молекулы диамина. Ко второй относятся 1,4- и 1,5-диамины, которым соответствуют аморфные, нерастворимые соединения желтого цвета, содержащие на 1 атом никеля 1 молекулу диамина.

Естественно, является вопрос, в чем может лежать причина такого различия. Наиболее удовлетворительный ответ на этот вопрос мы получим, если станем на точку зрения координационной теории Вернера и воспользуемся некоторыми аналогиями из области органической химии.


[60] $Pen = (CH_2)_5 \langle {NH_2 \atop NH_2}$

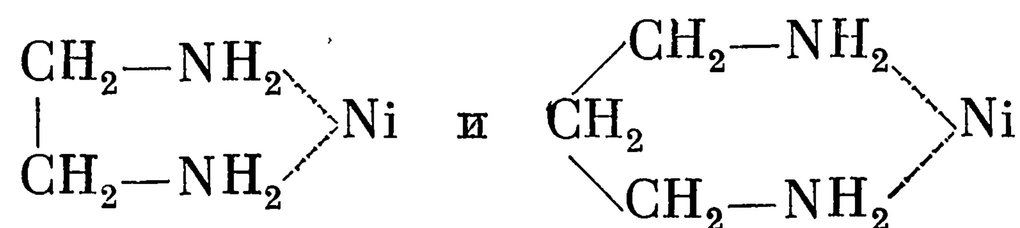
Рассмотрим прежде всего строение этилендиаминового соединения $Ni(Su)_2 \cdot 3En \cdot 2H_2O$. Принимая в расчет существование многочисленных аналогий, едва ли можно сомневаться в том, что это соединение относится к шестерному типу $[Ni6a]X_2$ соответственно строению $[Ni3En](Su)_2 \cdot 2H_2O$ и что, следовательно, в нем каждой частице этилендиамина соответствует по два координационных места. Но если так, то необходимо допустить, как это и делает Вернер для других подобных соединений, что каждая молекула диамина по два раза вступает в связь с одним и тем же атомом никеля (при помощи дополнительных единиц сродства). При этом, очевидно, должны образоваться кольчатые группировки атомов, например



С только что развитой точки зрения и может быть истолковано неодинаковое отношение к остатку $(Su)_2Ni$ диаминов различного строения.

Известно, что для углеродистых соединений существует некоторая правильность, регулирующая условия образования и особенно степень устойчивости циклических соединений. Эта правильность наблюдается при образовании кольчатых кетонов, кислотных ангидридов и имидов из дикарбоновых кислот, лактонов из оксикислот и проч. Во всех таких случаях условия, наиболее благоприятствующие [61] устойчивости образующегося кольчатого соединения, создаются, вообще говоря, когда может получиться пяти- или шестичленное кольцо.

В нашем случае для 1,2- и 1,3-диаминов мы как раз имеем образование 5- и 6-членного цикла

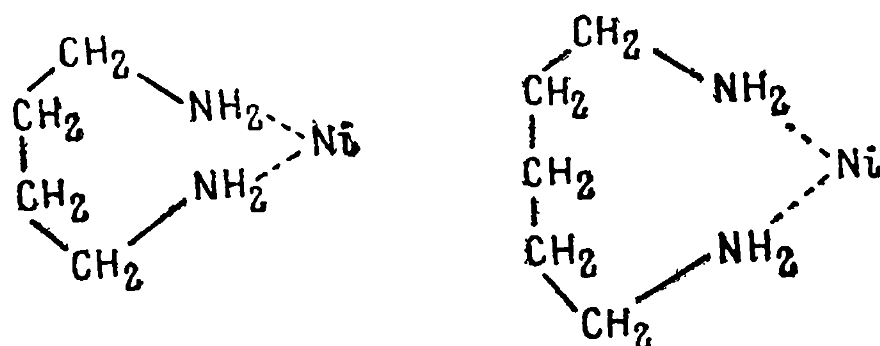


Этим условиям и соответствуют сравнительно устойчивые соединения, построенные по аналогичному типу.

---

[61] Конечно, правильность эта может быть признана только в общих чертах. В отдельных случаях возможны и исключения, обусловливаемые многочисленностью тех факторов, от которых вообще зависит степень устойчивости циклических соединений (ср. также III гл.). (См. с. 120 наст. издания. О причинах, влияющих на энергию образования циклических органических соединений, см.: Ингольд К. Теоретические основы органической химии. М., 1969, с. 183. — *Прим. ред.*).

Наоборот, 1,4- и 1,5-диамины должны бы были дать начало кольцам 7- и 8-членным

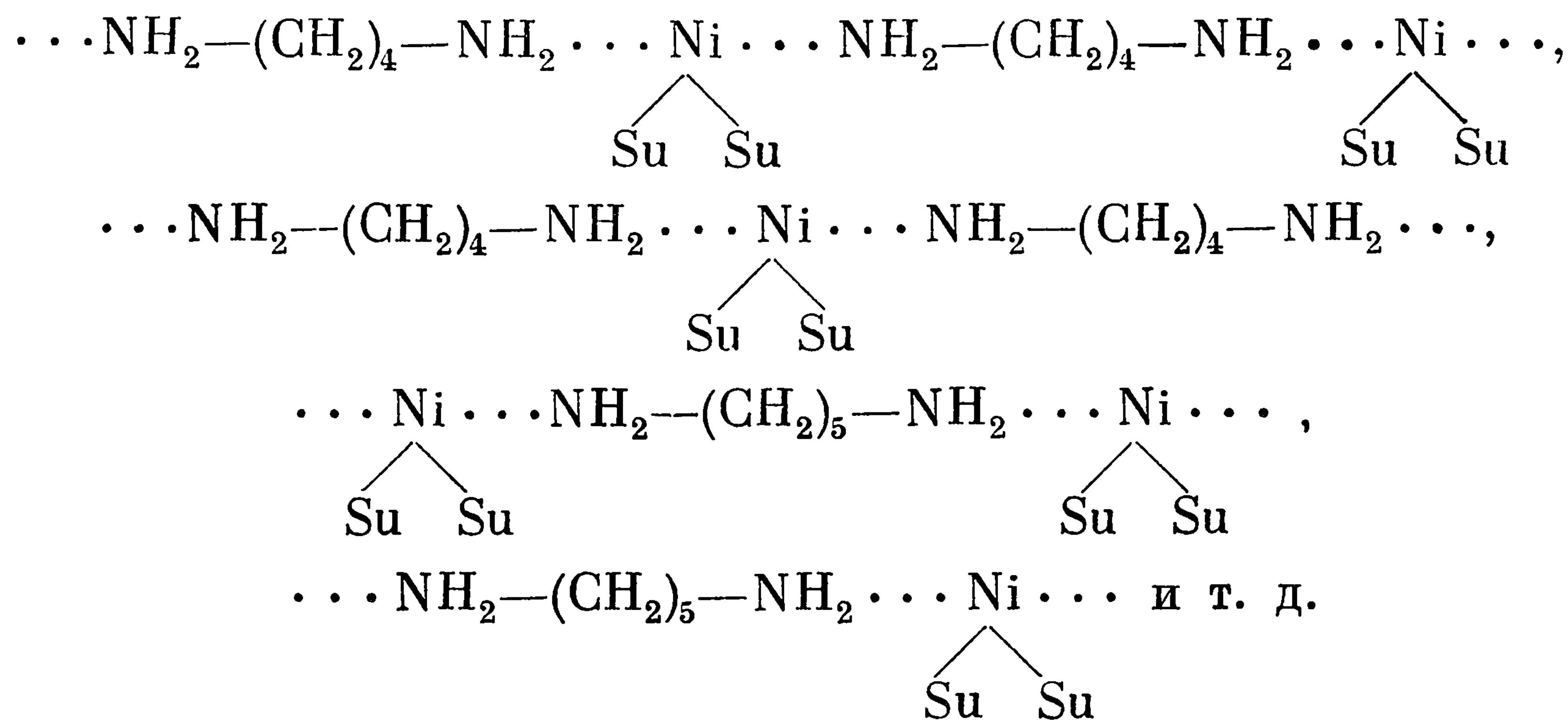


Условия для образования таких колец оказываются неблагоприятными, и в результате реакция принимает другое направление.

Подвергая ближайшему рассмотрению свойства производных тетра- и пентаметилендиамина, мы прежде всего должны отметить, что соединения эти и по своему желтому цвету, и по своему составу приближаются к диаминовым соединениям ряда $(Su)_2Ni \cdot 2a$.

Диамины как бы функционируют в них в качестве моноаминов, и потому весьма естественным является предположение, что здесь каждая молекула диамина только один раз вступает в связь с одним и тем же атомом никеля: $\cdots NH_2—(CH_2)_n—NH_2 \cdots Ni \cdots NH_2—(CH_2)_n—NH_2 \cdots$, другими словами, образуется не замкнутое кольцо (или ряд колец), а открытая цепь.

Правдоподобность такого предположения подкрепляется и другими свойствами тетра- и пентаметиленовых соединений никельсукцинимида, именно их аморфным характером, нерастворимостью и некоторой неопределенностью состава. Мы думаем поэтому, что тела эти ближе всего могли бы быть поставлены в параллель с полигликолями или поликремневыми кислотами и т. п. соединениями, а их строение выражено формулами с неопределенным числом составляющих звеньев, как это видно из следующих примеров:



Мы могли бы в таком случае рассматривать эти тела как смеси из целого ряда полимерных соединений, относительные количества которых,

очевидно, должны находиться в зависимости от условий их образования, между тем как высокий молекулярный вес и отсутствие однородности имели бы своим естественным последствием нерастворимость вещества и малую склонность его к кристаллизации.

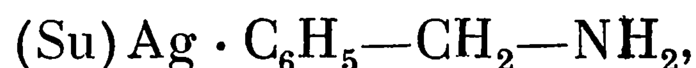
3. Серебряные соединения сукцинимида

Как уже было указано выше, серебряное производное сукцинимида (Su)Ag было получено еще Лораном и Жераром при взаимодействии сукцинимида с ляписом в присутствии водного аммиака.

Те же самые ученые констатировали, что при действии избытка аммиака на (Su)Ag происходит двойное соединение $(Su)Ag \cdot NH_3$, весьма легко растворимое в воде и довольно трудно кристаллизующееся. Эти наблюдения были позднее подтверждены и дополнены Ландсбергом, получившим, кроме безводного соединения (Su)Ag, еще два гидрата с 1 и 1/2 молекулами воды.

По моим опытам, серебряное производное сукцинимида легко вступает в соединение с целым рядом первичных аминов, но получающиеся при этом тела по большей части весьма плохо кристаллизуются и потому мало пригодны для ближайшего исследования.

Исключение представляет бензиламиновое соединение



$$(Su)Ag \cdot C_6H_5{-}CH_2{-}NH_2,$$

которое и было исследовано несколько подробнее. Вещество это легко получается при действии избытка бензиламина на гидрат $(Su)Ag \cdot H_2O$, приготовленный по Ландсбергу из $AgNO_3$ и слабого водного аммиака. Реакция протекает с разогреванием; образующаяся кристаллическая масса для очистки перекристаллизовывалась из горячего спирта, в котором она трудно растворима, или из воды.

Таким образом получаются листочки с перламутровым блеском при нагревании в запаянном капилляре, плавящиеся около 190° с сильным разложением.

Анализ высушенного в эксикаторе препарата дал такие результаты:

0.2037 г вещества дали 0.0704 г металлического серебра
0.1517 г » потребовали для нейтрализации 0.04654 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(Su)Ag \cdot C_7H_9N$, %[62]
Ag . . .	34.56	34.47
OH-ионы.	10.64	10.87

Таким образом, судя по составу аммиачного и бензиламинового производных, аргентаминовые соединения сукцинимида построены по типу $(Su)Ag \cdot a$.

---

[62] В диссертации эта формула пропущена. Включена при последующем издании (ЖРФХО, 1907, 39, 1262). — *Прим. ред.*

Сопоставляя состав наиболее характерных соединений для трех исследованных нами металлов Cu, Ni и Ag:



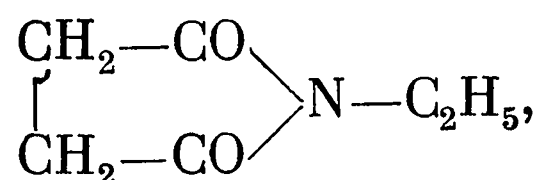
$$(Su)_2Cu \cdot 2a; \quad (Su)_2Ni \cdot 2a; \quad (Su)Ag \cdot a,$$

мы видим, что число аминовых частиц в комплексной молекуле численно равно атомности соответствующего металла. Мы имеем, следовательно, здесь подтверждения правильности, довольно часто наблюдающейся для различного рода аммиакатов и аналогичных им соединений и определяющей состав наиболее характерного и устойчивого комплекса каждого данного ряда.[63]

Прежде чем покончить с обзором комплексных металлических производных органических имидов вообще, и в частности сукцинимида, нам необходимо еще затронуть вопрос о строении, которое имеет в этих соединениях имидный остаток.

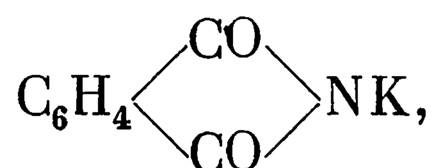
Вопрос этот, обсуждение которого не нашло себе места в предыдущем изложении, собственно не составлял прямой задачи настоящего исследования. Тем не менее ввиду его важности представляется необходимым рассмотреть его здесь, хотя бы в самых кратких чертах.

До сравнительно недавнего времени, по-видимому, считалось общепризнанным, что в органических имидах водород, замещаемый металлами, стоит при азоте. С экспериментальной стороны такой вывод подтверждается опытами Ландсберга, которому удалось при действии иодистого этила на натриевое производное сукцинимида в алкогольном растворе получить этилсукцинимид



дающий при гидролизе этиламин и тождественный с веществом, которое получено Н. А. Меншуткиным при перегонке этиламиновой соли янтарной кислоты.

Впоследствии были получены аналогичным путем и другие N-замещенные дериваты сукцинимида.[64] Особенно подробно исследованы были в указанном отношении производные фталимида.[65] Калийное соединение фталимида



[63] См. по этому поводу сочинение В. В. Курилова «К учению об аммиакатах». Екатеринослав, 1905. (Это примечание Л. А. Чугаев дал позднее, при вторичном издании этой главы в виде отдельной статьи в ЖРФХО, 1907, 39, 1262. — *Прим. ред.*).

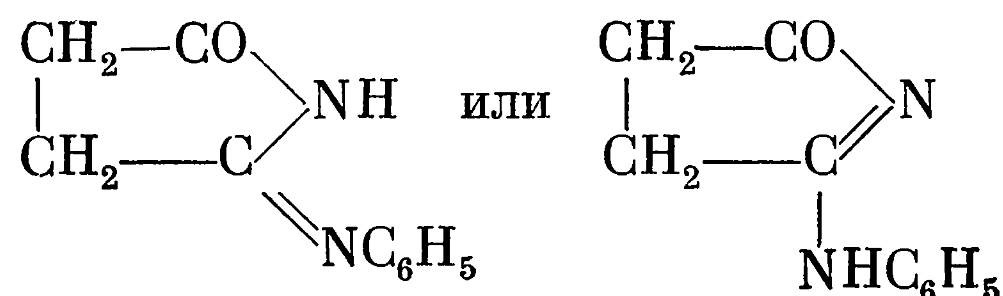
[64] Werner E. A., J. Chem. Soc., 1889, 55, 629.

[65] Gabriel S., Ber., 1891, 24, 3104.

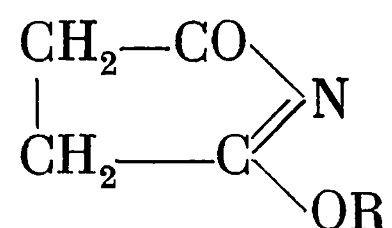
как известно, послужило исходным материалом для целого ряда самых разнообразных синтезов по методу Габриэля, причем во всех случаях наблюдалось образование замещенных имидов с алкогольным радикалом при азоте.

В последнее время, однако, американские химики Комсток, Уилер и др.[66] показали, что при взаимодействии иодистых алкилов с серебряным производным сукцинимида (Su)Ag в отсутствие влаги и при низкой температуре получается ряд производных сукцинимида, изомерных с предыдущими, обладающих более высокой температурой кипения и значительно меньшей степенью устойчивости, нежели производные, содержащие алкогольный радикал при азоте.

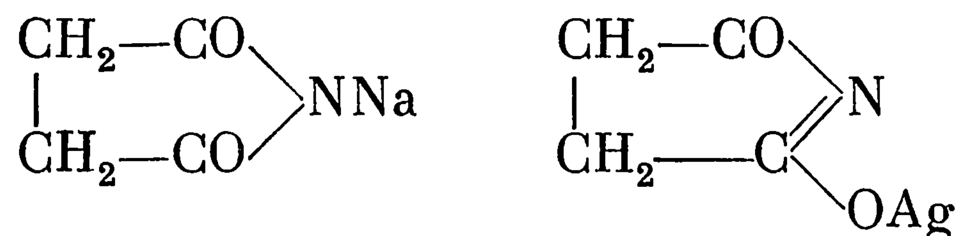
Представители этого нового ряда в присутствии воды легко подвергаются гидратации, причем регенерируется сукцинимид, а при действии анилина дают соединения, которым Комсток и Уилер придают строение



Приведенные соображения заставляют признать, что в этих соединениях алкогольные радикалы стоят при кислороде и что строение их соответствует общей формуле



Но отсюда, естественно, возникает вопрос, не указывает ли такое неодинаковое отношение к алкогольным иодгидринам натриевого и серебряного производного сукцинимида на то, что и строение этих производных должно быть признано различным и именно в соответствии со следующими схемами:

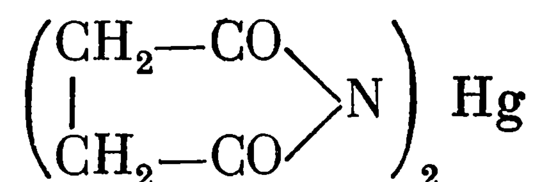


Прямое решение этого вопроса, однако, осложняется тем обстоятельством, что и серебряное соединение сукцинимида, вступая в реакцию с иодгидринами спиртов, дает отчасти N-замещенные производные, причем эти последние получаются даже в преобладающем количестве, если

[66] Comstock W. J., Wheeler H. L., Amer. Chem. J., 1891, 13, 520; Wheeler H. L., Barnes, Amer. Chem. J., 1900, 23, 148.

реакция протекает при более высокой температуре. Нет поэтому ничего невероятного в том, что натриевое производное сукцинимида при некоторых специальных условиях реакций может дать начало образованию кислородных имидоэфиров.

С другой стороны, по опытам Р. Кизерицкого,[67] электрохимическое отношение ртутного производного сукцинимида, которое с алкогольными иодгидринами реагирует таким же образом, как и серебряное соединение, совершенно определенно говорит в пользу формулы



Нам кажется, что свойства изученных нами медных, никелевых и серебряных производных сукцинимида (а также и других органических имидов) скорее говорят за то, что в этих соединениях следует допустить существование непосредственной связи металла с азотом, по крайней мере в тех случаях, когда мы имеем дело с соединениями, электролитически не диссоциированными.

Если неодинаковое строение Na- и K-производных сукцинимида, с одной стороны, Cu-, Ni- и Ag-производных — с другой, на самом деле соответствует действительности, то свойства и отношения этих соединений (особенно электропроводность) скорее получили бы свое объяснение, если бы мы допустили, что в них щелочные металлы непосредственно связаны с кислородом, а тяжелые металлы VIII группы — с азотом.

Такое допущение, с одной стороны, находится в соответствии с общеизвестной весьма ясно выраженной тенденцией металлов VIII группы давать азотистые соединения комплексного характера, так сказать, специальным сродством этих металлов к атому азота, и с отсутствием такой тенденции, или такого сродства, у металлов щелочной группы.

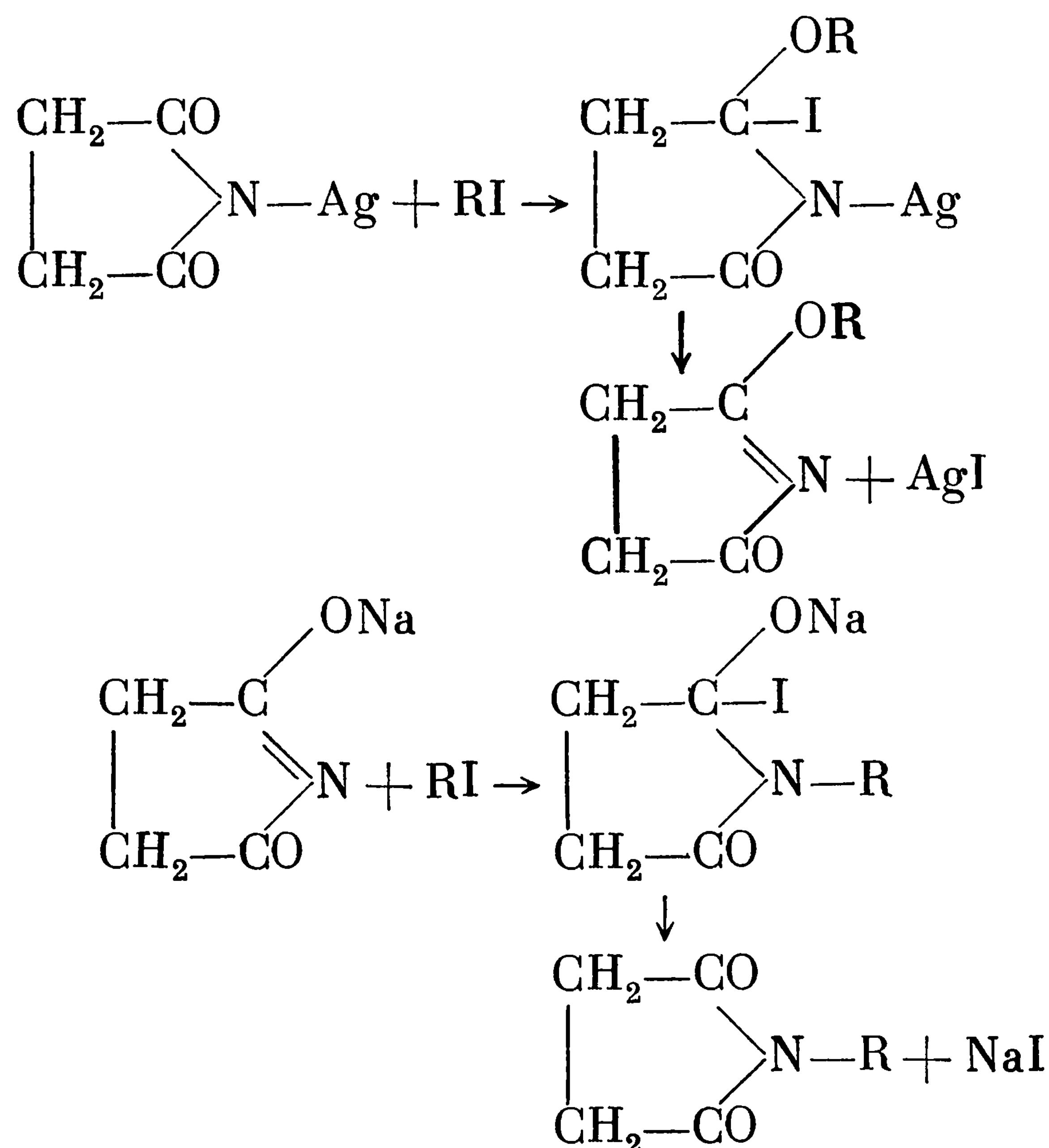
С другой стороны, сделав такое предположение, мы не впали бы и в логическое противоречие с результатами опытов Комстока и Уилера. Дело в том, что вовсе не представляется необходимым рассматривать реакции, происходящие между металлическими производными таутомерных соединений и алкогольными иодгидринами,[68] как простые процессы обменного разложения. Наоборот, следуя идеям, развитым за последние годы главным образом Михаэлем и Нефом, можно составить себе совершенно иную, и при том более правдоподобную, картину этого рода явлений. При таком толковании в итоге допускается возможность перегруппировки, и потому строение исходной соли может вовсе не соответствовать строению конечного продукта реакции.

---

[67] Z. phys. Chem., 1899, 28, 411.

[68] Ср., например: Gautier, Ann. chim. phys., 1869 [4], 17, 203; Tavel J., Enoch C., Ber., 1890, 23, 103; Blacher C., Ber., 1895, 28, 432, 2352; Wade J., J. Chem. Soc., 1902, 81, 1596.

В нашем случае, принимая во внимание электрохимический характер щелочных металлов и тяжелых металлов VIII группы, мы могли бы представить себе механизм взаимодействия металлических производных сукцинимида с алкогольными иодгидринами с помощью следующих схем:



Глава II

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ α-ДИОКСИМОВ *

С тех пор как классические работы В. Мейера и его учеников познакомили нас со свойствами и реакциями открытого ими класса оксимов, сделалась общеизвестной способность этих своеобразных соединений функционировать, как теперь принято говорить, в качестве амфотерных электролитов, другими словами, проявлять одновременно слабокислые и слабоосновные свойства.

В качестве амфотерных электролитов оксимы вступают в соединения как с кислотами, так и с основаниями, причем образующиеся продукты носят на себе характер солей.

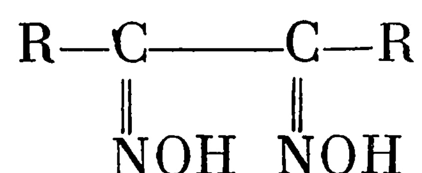
---

* Главы II и III напечатаны в виде отдельной статьи в ЖРФХО, 1909, 41, 184. — *Прим. ред.*

Как общее правило, продукты эти являются весьма мало прочными; они легко разлагаются: соединения с кислотами при действии оснований, соединения с основаниями при действии кислот, даже слабых, органических; в водном растворе и те, и другие подвержены в значительной степени гидролитической диссоциации.

Исследования, результаты которых изложены в настоящей главе, показывают, однако, что существует одно весьма замечательное исключение из этого общего правила. Именно оксимы, содержащие не одну, а по крайней мере 2 группы NOH в частице, и притом при соседних атомах углерода, представляют собой крайне резкую аномалию относительно свойств происходящих от них металлических соединений.

В простейшем случае это будут α-, или 1,2-диоксимы, отвечающие общей формуле

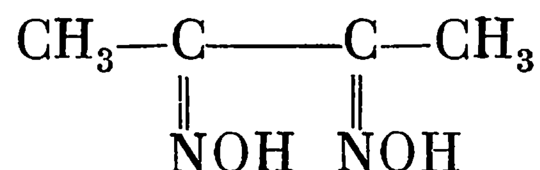


Такие диоксимы обладают способностью, вступая в соединение с целым рядом металлов VIII группы периодической системы: Ni, Pt, Pd, Cu, Fe и Co, давать тела, отличающиеся необычайной устойчивостью, характерным цветом, нередко своеобразным отношением к растворителям и к высокой температуре, словом, целым рядом свойств, совершенно необычных для «нормальных» металлических производных оксимов.

Ближайшее изучение этих аномальных соединений, проливающее свет на целый ряд вопросов, связанных с выяснением химической природы и строения комплексных соединений, позволяет, между прочим, как мы это увидим в последующем изложении, подтвердить и дать дальнейшее развитие мысли, уже затронутой нами в предыдущей главе, относительно той важной роли, которую играет циклическая группировка атомов при образовании комплексных соединений.

1. *Никелевые соединения*

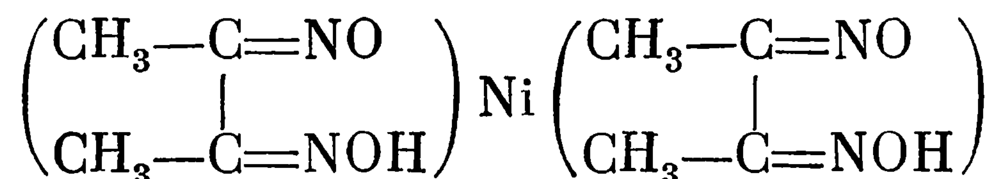
Типическим представителем никелевых производных α-диоксимов можно считать соединение, отвечающее диметилглиоксиму



Если к горячему алкогольному раствору уксусноникелевой соли (1 мол.) прибавить 2 мол. диметилглиоксима, то немедленно же образуется обильный кристаллический осадок ярко-красного цвета. Для окончания реакции полезно нагреть еще в течение $^1/_2$ ч на водяной бане. Затем охлажденный продукт отфильтровывается под давлением, осадок промывается

несколько раз спиртом и сушится на воздухе или в эксикаторе над серной кислотой.

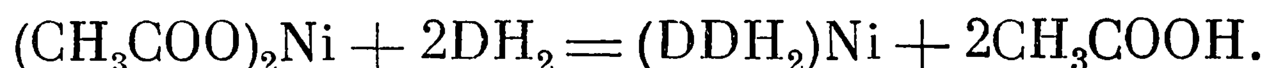
Полученное таким образом вещество обыкновенно представляется уже достаточно чистым. При анализе его были получены числа, отвечающие следующей формуле:



0.1926 г вещества дали 0.0494 г NiO
0.2052 г » » 0.1096 г $NiSO_4$
0.1491 г » » 26.2 $см^3$ влажного азота при 23° и 750 мм[69]

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{14}N_4O_4Ni$,%
Ni	20.16; 20.26	20.31
N	19.54	19.43

Оставляя пока в стороне вопрос о строении этого соединения, мы ограничимся только констатированием того факта, что две молекулы диоксима, принимающие участие в его образовании, теряют при этом два атома водорода, которые и замещаются одним атомом никеля. В то же самое время уксусная кислота выделяется в свободном состоянии. Реакция эта может быть схематически представлена [70] следующим уравнением:



$$(CH_3COO)_2Ni + 2DH_2 = (DDH_2)Ni + 2CH_3COOH.$$

Полученное, как только что указано, никелевое соединение диметилглиоксима представляет собой ярко-красный порошок, состоящий из характерных микроскопических иголочек, нередко собранных в звездчатые скопления. В воде оно совсем почти не растворяется, в большинстве же органических растворителей: алкоголе, эфире, бензоле, хлороформе, уксусной кислоте, пиридине и пр. — очень мало, особенно на холоду.

Растворы окрашены в оранжевый цвет, резко отличающийся от цвета, присущего кристаллическому веществу.

Из горячих насыщенных растворов (особенно из хлороформных и пиридиновых) могут быть получены при медленном охлаждении длинные тонкие иглы с металлическим отливом. В закрытой с одного конца трубке вещество может быть нагрето выше 250° без заметного изменения. При дальнейшем нагревании, особенно если опыт производят в разреженном пространстве, оно постепенно улетучивается, причем на холодных стенках трубочки получается красный кристаллический налет, в котором под микроскопом легко узнать кристаллики неизмененного вещества.

---

[69] Здесь и далее давление указано в мм рт. ст. — *Прим. ред.*

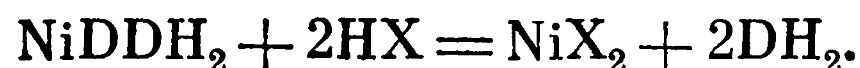
[70] В дальнейшем изложении мы будем обозначать молекулу диоксима (в общем виде) символом $DH_2 = \begin{matrix} R-C{=}NOH \\ | \\ R-C{=}NOH \end{matrix}$, а две молекулы диоксима с потерей двух атомов водорода: DDH_2 или D_2H_2.

Эта способность возгоняться без разложения, представляющая собой характерный признак многих металлических производных α-диоксимов, в значительной степени затрудняет производство анализов,[71] в особенности определение никеля, при котором без соблюдения специальных предосторожностей легко получаются большие потери.

По отношению к большей части обычных реагентов никелевое соединение является чрезвычайно устойчивым. Так, едкие щелочи и аммиак на него вообще не действуют. Вполне индифферентно относится оно также к углекислым щелочам и к углекислому аммонию. Равным образом и сероводород не вызывает разложения даже в течение очень долгого времени.

Сернистый аммоний хотя и действует с образованием сернистого никеля, однако сравнительно медленно, особенно при низкой температуре.

Весьма интересным является отношение кислот. Слабые кислоты, например уксусная, практически почти не действуют. Никелевое соединение может быть без заметного разложения перекристаллизовано даже из ледяной уксусной кислоты. Наоборот, сильно диссоциированные кислоты: соляная, азотная, серная и пр., вызывают разложение, совершающееся по уравнению:



$$NiDDH_2 + 2HX = NiX_2 + 2DH_2.$$

Однако при употреблении рассчитанного по теории количества кислоты и даже некоторого избытка этой последней реакция не идет до конца, а останавливается по достижении определенного состояния равновесия.

С другой стороны, хотя диметилглиоксим и реагирует с солями никеля без участия посторонних оснований, причем, как уже было указано, выделяются свободные кислоты, однако, вообще говоря, и здесь реакция не идет до конца.

Правда, для уксуснокислого никеля, например, взаимодействие практически совершается нацело, ибо образуется мало диссоциированная уксусная кислота, не способная вызвать задержку реакции в заметном размере; но та же самая реакция с хлористым никелем уже не протекает до конца. Если в водном растворе $NiCl_2$ (1 мол.) суспендировать измельченный диоксим (2 мол.), нагреть в течение некоторого времени и отфильтровать, то фильтрат не только обнаружит кислую реакцию (на метилоранж), но в нем легко будет открыть присутствие свободного глиоксима и хлористого никеля.

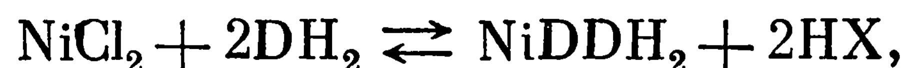
Действительно, несколько капель разведенной щелочи уже вызывают в нем появление красного осадка двойного соединения; а если этот осадок

---

[71] При определении никеля необходимо прежде всего повторным смачиванием вещества несколькими каплями азотной кислоты и осторожным выпариванием при возможно низкой температуре разрушить все органическое вещество. Только тогда можно приступить к прокаливанию остатка или к превращению его в серноникелевую соль.

еще раз отфильтровать, то и новый фильтрат покажет кислую реакцию и обнаружит одновременное присутствие диоксима и $NiCl_2$.

Очевидно, в результате взаимодействия диоксима и никелевой соли NiX_2 возникает равновесная система



$$NiCl_2 + 2DH_2 \rightleftarrows NiDDH_2 + 2HX,$$

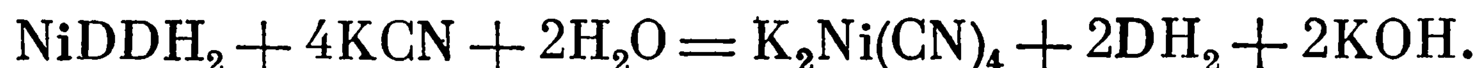
причем равновесие передвигается в противоположные стороны в зависимости от повышения или понижения действующей массы кислоты, или, точнее говоря, от изменения концентрации водородных ионов.

Способность диметилглиоксима вытеснять свободные кислоты из соответствующих никелевых солей весьма наглядно может быть демонстрирована при помощи следующего лекционного опыта. Если кристаллическую уксусноникелевую соль растирать в ступке [с диметилглиоксимом] (довольно сильно надавливая пестиком), то вся масса быстро окрашивается в ярко-красный цвет и появляется весьма резкий запах уксусной кислоты.

Этот опыт является вдвойне поучительным: он не только доказывает возможность вытеснения типичной кислоты из ее солей веществом практически нейтральным, но и представляет хороший пример реакции, идущей в отсутствие растворителя, подобно тем процессам, которые были в свое время описаны известным бельгийским ученым В. Спрингом и впоследствии у нас проф. Ф. М. Флавицким.[72]

По-видимому, единственным реагентом, который быстро и нацело разлагает двойное никелевое соединение диметилглиоксима, является цианистый калий (и вообще цианистые соли щелочных металлов).

Реакция при нагревании в водном растворе на водяной бане заканчивается в течение 1—2 мин, причем никель переходит в раствор в виде двойной цианистой соли:



$$NiDDH_2 + 4KCN + 2H_2O = K_2Ni(CN)_4 + 2DH_2 + 2KOH.$$

Свободный диоксим выпадает, особенно после подкисления уксусной кислотой, и, перекристаллизованный из спирта, показывает все свойства диметилглиоксима. Между прочим, прекрасно получается и реакция с солями никеля.

Только что указанные свойства и реакции Ni-соединения диметилглиоксима уже в достаточной степени указывают на присущую ему весьма значительную степень устойчивости. О том же самом свидетельствуют и многочисленные случаи образования этого вещества из различных комплексных соединений никеля.

Такие уже описанные нами производные никеля, как гидрат никельсукцинимида $(Su)_2Ni \cdot 8H_2O$ или двойные соединения остатка $(Su)_2Ni$ с первичными аминами, моментально реагируют с диметилглиоксимом уже на холоду и с количественными выходами образуют красное соединение. Точно так же легко вступают в реакцию и аммиачные производные никелевых солей.

[72] ЖРФХО, 1902, 34 (II), 34.

Но что особенно замечательно, аналогичным же образом относятся и те сравнительно весьма устойчивые комплексные соединения, которые, как мы видели выше, соли никеля образуют с 1,2- и 1,3-диаминами.

Очевидно, существует столь резко выраженная тенденция к образованию диоксимных производных никеля, что ею преодолеваются силы сродства, удерживающие этот металл даже в наиболее прочных его соединениях.[73]

Способностью диметилглиоксима давать с солями никеля соединение с характерной окраской можно с успехом пользоваться для аналитических целей.

До настоящего времени не было описано ни одной достаточно чувствительной качественной реакции на никель, которая бы в то же время не маскировалась присутствием других металлов, особенно кобальта. Едва ли не лучшей пробой на никель следует считать реакцию тиоуглекислого калия K_2CS_3, который дает с солями никеля бурое окрашивание. Но эта реакция в значительной степени затемняется при одновременном присутствии кобальта.

Другая реакция, принадлежащая Пинеруа [74] и основанная на употреблении эфира, насыщенного хлористоводородным газом, позволяет, правда, открывать никель в присутствии кобальта, причем образуется желтый осадок безводного хлористого никеля, тогда как соль кобальта переходит в раствор; однако метод этот является довольно мешкотным и, кроме того, сравнительно мало чувствительным, ибо позволяет, самое большее, определить присутствие 1 мг никеля в 1 г кобальта.

Реакция с диметилглиоксимом производится следующим образом.

1. Если в растворе присутствует только никель, то, усреднив избыток кислоты аммиаком или содой, прибавляют небольшое количество диоксима в виде мелкого порошка и нагревают до кипения. Появление красного осадка указывает на присутствие никеля.

Полезно при этом прибавить к первоначальному раствору уксусно-аммиачной соли или небольшой избыток аммиака для того, чтобы устранить образующуюся при образовании диоксима минеральную кислоту.

При очень небольших количествах никеля красная (точнее, розовая) окраска осадка появляется лишь по охлаждении жидкости, спустя некоторое время.

Реакция весьма чувствительна. Она дает вполне явственный результат при содержании 1 части никеля в 400 000 частях воды, но и при такой концентрации предел чувствительности еще далеко не достигнут.[75]

---

[73] Быть может, небезынтересно будет заметить, что металлический никель при долгом соприкосновении с диметилглиоксимом покрывается с поверхности как бы ржавчиной — красным слоем комплексного соединения.

[74] Compt. rend., 1897, **124**, 862; Moissan H., Traité de chimie, t. IV. Paris, 1905, p. 259.

[75] Позднее (в статье ЖРФХО, 1909, **41**, 181) Л. А. Чугаев уточнил чувствительность реакции и определил ее как 1 : 2 000 000. — *Прим. ред.*

2. Если в растворе, кроме никеля, содержится также кобальт, то приходится вести реакцию несколько иным образом.

Дело в том, что соли закиси кобальта, подобно солям никеля, реагируют с диметилглиоксимом, причем образуются соединения, окрашенные в интенсивный темно-бурый цвет. Реакция на никель, благодаря этому, может до известной степени маскироваться. Ввиду этого при большом избытке кобальта полезно перевести его в описанную ниже комплексную диоксимонокобальтиаковую соль, обладающую лишь сравнительно слабой буровато-желтой окраской.

Удобнее всего поступать следующим образом. К испытуемой жидкости прибавляют избыток аммиака, несколько раз встряхивают, затем вносят некоторый избыток диоксима и при постоянном взбалтывании нагревают в течение нескольких минут (всего лучше погрузить пробирку в водяную баню). При сравнительно больших количествах никеля (например, в продажных солях кобальта без пометки «Nickelfei») образующееся соединение Ni (DDH_2) поднимается по стенкам пробирки в виде красной пены. При меньших количествах Ni необходимо охлажденную жидкость оставить на $^1/_2$—1 ч, затем отфильтровать от образовавшегося осадка [76] и промыть небольшим количеством воды. Розовая окраска осадка укажет на присутствие никеля. В противном случае осадок бесцветен или окрашен в слабо-желтоватый цвет и состоит из одного только непрореагировавшего диоксима.[77]

Для проверки можно рекомендовать растворение осадка в смеси спирта с хлороформом и микроскопическое исследование остатка, полученного по испарении раствора на часовом стеклышке.

С помощью указанной пробы весьма легко открыть 0.1 мг никеля в присутствии 500 мг кобальта (т. е. 1 части никеля в присутствии 5000 частей кобальта). Таким образом, предлагаемая реакция по крайней мере в 5 раз чувствительнее реакции Пинеруа. По всей вероятности, более детальные исследования позволят пойти еще дальше в этом направлении.[78]

---

[76] Если такового не образуется, то следует добавить еще некоторое количество диоксима и вторично нагреть.

[77] В настоящее время по предложению Брунка (Chem. Zbl., 1907, **78** (II), 635) диметилглиоксим употребляется и для количественного определения никеля. (Это примечание дано Л. А. Чугаевым при повторном издании материала этой главы в ЖРФХО, 1909, **41**, 184. Реакция образования диметилглиоксимина никеля широко используется для качественного и количественного определения никеля. В мировой химической литературе она называется «реакцией Чугаева». Возможность использования диметилглиоксима для количественного определения палладия была показана в работах: Duprac L., Compt. rend. soc. hist. nat. Geneva, 1912, **29**, 20; Wender M., Thuringer V., Ann. chem. analyt., 1912, **17**, 201. Гольбрайх З. Е. (ЖОХ, 1944, **14**, 810) на использовании диметилглиоксима разработал методику определения малых количеств палладия в присутствии избытка никеля. — *Прим. ред.*)

[78] Для получения диметилглиоксима можно исходить из метилацетоуксусного эфира. 100 г $CH_3COCH(CH_3)COOC_2H_5$ (от Кальбаума) прибавляют к охлажденному раствору 60 г NaOH в $1^1/_2$ л воды и после сильного встряхивания оставляют стоять до другого дня. В полученной жидкости растворяют 50 г $NaNO_2$ и прибавляют небольшими порциями 20%-ную серную кислоту (при охлаждении льдом и при пропускании

Как уже было указано выше, подобно диметилглиоксиму относится к никелевым солям и целый ряд других α-диоксимов. Во всех случаях получаются соединения, построенные по одному и тому же типу и отвечающие общей формуле $NiDDH_2$.

Соединения эти, содержащие в своем составе комплекс атомов DDH_2, отвечающий двум молекулам диоксима, и во многих отношениях обнаруживающие между собою весьма близкое сходство, я предложил для краткости называть диоксиминами или глиоксиминами.

Чтобы составить название одного из таких соединений, можно поставить перед словом «глиоксимин» последовательно: обозначение металла и затем название тех алкогольных радикалов, которые замещают водородные атомы в молекуле глиоксима.

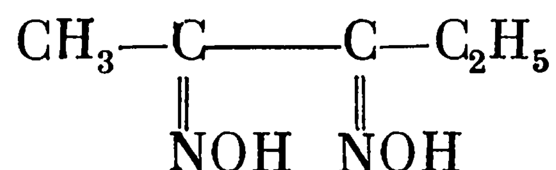
Таким образом, описанное выше никелевое производное диметилглиоксима будет называться никельдиметилглиоксимином, соответствующий дериват бензилдиоксима получит название никельдифенилглиоксимина и пр.

Очевидно, что стоит заменить слово «никель» названием другого металла, чтобы получить рациональное обозначение для глиоксимина, соответствующего этому последнему.

В порядке нашего изложения мы перейдем теперь к описанию отдельных полученных нами никелевых глиоксиминов.

Никельметилэтилглиоксимин

Легко получается при кратковременном нагревании на водяной бане 2 мол. метилэтилглиоксима



с 1 мол. уксусноникелевой соли в водно-алкогольном растворе.

Перекристаллизованное из горячего алкоголя, оно представляет собой кристаллический порошок, состоящий из красновато-оранжевых микроскопических иголочек. Более крупные кристаллы призматического габитуса получаются при медленном испарении насыщенных на холоду бензольных растворов.

Для анализа был взят препарат, перекристаллизованный из алкоголя и высушенный над серной кислотой.

через жидкость струи воздуха для перемешивания) до кислой реакции на метилоранж. Оставляют стоять 2—3 ч и извлекают 4—5 раз эфиром. Затем отгоняют эфир, остаток смешивают с раствором 80 г хлористоводородного гидроксиламина (можно брать дешевый технический препарат) и 35 г NaOH в 300 $см^3$ воды и нагревают в течение 2—3 ч на водяной бане. Выпадающий обильный мелкокристаллический осадок по охлаждении продукта реакции отстаивают, промывают водой и сушат на воздухе. Полученный продукт обыкновенно уже достаточно чист. Выход составляет около 60% взятого в реакцию метилацетоуксусного эфира.

0.1447 г вещества дали 0.2017 г CO_2 и 0.0786 г H_2O
0.1992 г » » 0.0986 г NiSO

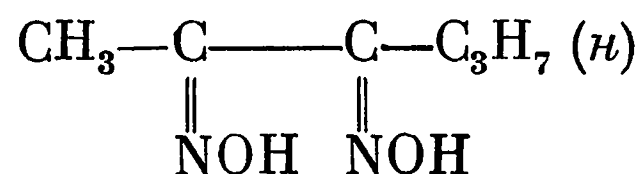
	Получено, %	Требуется для $C_{10}H_{18}N_4O_4Ni$, %
C	38.02	37.86
H	6.08	5.72
Ni	18.77	18.52

При нагревании в запаянном капилляре вещество плавится около 280°, обращаясь в темно-бурую жидкость. При нагревании же в разреженном пространстве оно улетучивается без разложения и дает кристаллический оранжевый возгон.

В воде оно почти совсем не растворяется, но зато гораздо легче, чем предыдущее соединение, растворимо в алкоголе, эфире, бензоле, хлороформе и других органических растворителях. По отношению к реагентам оно почти так же устойчиво, как и производное диметилглиоксима.

Никельметилпропилглиоксимин

Подобно предыдущему, это соединение получается очень легко из метилпропилглиоксима



и уксуснокислого никеля. Перекристаллизованное из горячего спирта и бензола, оно представляет собой оранжевые микроскопические иголочки, нередко собранные в звездообразные скопления и под микроскопом отсвечивающие красивым розовым цветом.

Точка плавления лежит около 144°. При более высокой температуре, особенно в пустоте, вещество возгоняется без разложения.

Анализ дал такие результаты:

0.1838 г вещества дали 0.0398 г NiO
0.1615 г » » 23.5 $см^3$ влажного азота при 25.5° и 757 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{22}N_4O_4Ni$, %
Ni	17.02	17.01
N	16.12	16.28

В органических растворителях производное метилпропилглиоксима еще легче растворимо, нежели его низший гомолог.

Это обстоятельство делает возможным определение молекулярного веса по криоскопическому методу.

Растворитель бензол: $C=0.86$; $\Delta=0.128$

	Получено	Требуется
M . . .	336	345

Никельметилизобутилглиоксимин

Получается подобно предыдущим гомологам. Из горячего метилового спирта выделяется в виде характерной волокнистой массы, состоящей из весьма длинных переплетенных между собой иголочек оранжевого цвета.

Анализ:

0.1637 г вещества дали 22.4 см^3 влажного азота при 24° и 745 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{14}H_{26}N_4O_4Ni$, %
N	15.04	15.05

Определение молекулярного веса в бензольном растворе дало такие результаты:

Cl	Δ	$M_{выч}$	$M_{найд}$
0.894	0.121	373	369
1.44	0.20	373	360
1.972	0.248	373	398

Нагретое в запаянном капилляре вещество плавится при 160°; при более высокой температуре, особенно в пустоте, наступает улетучивание.

Никельдифенилглиоксимин

Как известно, для дифенилглиоксима $C_6H_5C(NOH)C(NOH)C_6H_5$ описаны три различные модификации, получившие название α-, β- и γ-бензилдиоксимов.

α-Бензилдиоксим, открытый В. Мейером и Гольдшмидтом в 1883 г.,[79] является обыкновенно преобладающим по количеству продуктов при взаимодействии бензила с хлористоводородным гидроксиламином в спиртовом растворе. Из всех трех изомеров он обладает наименьшей растворимостью и наивысшей точкой плавления (237°).

β-Бензилдиоксим, впервые полученный Гольдшмидтом,[80] отличается большей растворимостью и низшей точкой плавления (207°). Проще всего он получается при нагревании α-диоксима до 170—180° в присутствии абсолютного алкоголя.

Наконец, γ-бензилдиоксим был открыт Ауверсом и В. Мейером.[81] Получается он при действии свободного гидроксиламина в сильнощелочном растворе на γ-бензилмоноксим.

γ-Диоксим плавится при 164—166° и весьма легко растворим в большей части органических растворителей, кроме лигроина.

После оживленных споров,[82] вызванных вопросом о причинах изоме-

---

[79] Ber., 1883, 16, 1616.

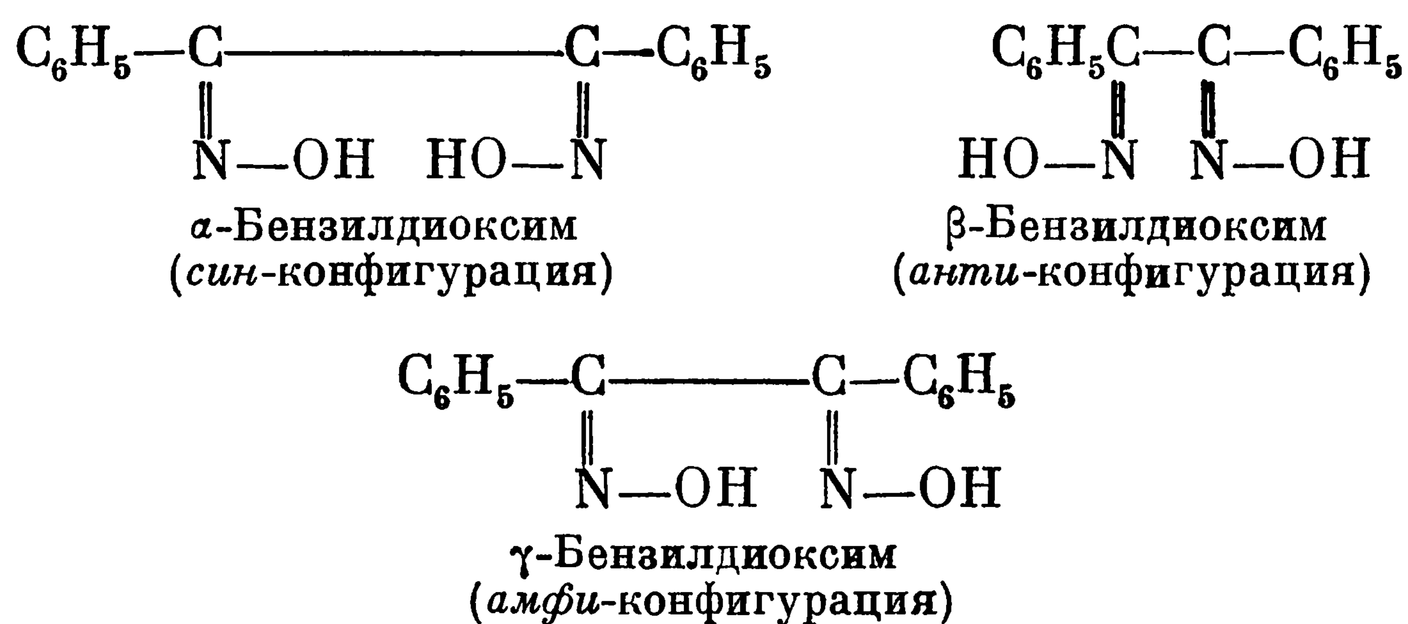
[80] Ber., 1883, 16, 2176.

[81] Ber., 1888, 21, 784.

[82] Ср.: Auwers K. Entwickelung der Stereochemie. Heidelberg, 1890; Werner A. Lehrbuch der Streochemie. Jena. 1904.

рии бензилдиоксимов, в настоящее время общепринятым является взгляд на этот предмет, обоснованный Ганчем и Вернером [83] в 1890 г. и вытекающий из созданного этими авторами учения о стереохимии азота.

Согласно этому взгляду, изомерные бензилдиоксимы, структурная идентичность которых могла быть установлена экспериментальным путем, отличаются друг от друга неодинаковой стереохимической конфигурацией, именно различным пространственным расположением гидроксильных групп, входящих в состав оксимидных остатков. Основываясь главным образом на результатах, полученных при изучении так называемой бекмановской перегруппировки,[84] для α-, β- и γ-бензилдиоксимов принимают стереостроение, выражаемое следующими схемами:



α-Бензилдиоксим (*син*-конфигурация)

β-Бензилдиоксим (*анти*-конфигурация)

γ-Бензилдиоксим (*амфи*-конфигурация)

Нами было изучено отношение всех трех изомерных бензилдиоксимов к никелевым солям, и при этом удалось обнаружить весьма интересное соотношение между конфигурацией оксима и способностью его к образованию комплексных соединений.

α-Бензилдиоксим легко вступает в реакцию с никелевыми солями, особенно с уксуснокислым никелем в обычных условиях, но при этом получение чистого вещества сильно затрудняется почти полной нерастворимостью как исходного диоксима, так и никелевого дифенилглиоксимина в большей части органических растворителей.

Затруднение это может быть, однако, устранено, если реакцию вести в присутствии пиридина, в котором одинаково хорошо растворяется как исходный материал, так и продукт реакции.

К горячему пиридиновому раствору α-бензилдиоксима (2 мол.) был прибавлен при помешивании алкогольный раствор хлористого никеля (1 мол.), и после кратковременного нагревания на водяной бане смесь охлаждена для кристаллизации. Выпавший при этом обильный мелкокристаллический осадок красно-бурого цвета был отделен от жидкости

---

[83] Ber., 1890, **23**, 11.

[84] Beckmann E., Köster A., Lieb. Ann., 1893, **274**, 15.

фильтрованием, промыт алкоголем и высушен. Для дальнейшей очистки он может быть еще раз перекристаллизован из горячей смеси пиридина с алкоголем.

Вещество, полученное таким образом, представляет собой микроскопические красно-бурые иголочки, почти нерастворимые в большинстве органических жидкостей, кроме пиридина, и нелетучие без разложения. Точка плавления их лежит немного выше 300°.

Для анализа был взят препарат, промытый алкоголем и тщательно высушенный в эксикаторе над серной кислотой.

0.1729 г вещества дали 0.0242 г NiO
0.1965 г » » 18.9 см^3 влажного азота при 24° и 754 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{28}H_{22}N_4O_4Ni$, %
Ni	11.00	10.93
N	10.70	10.46

При нагревании с небольшим избытком цианистого калия в водно-пиридиновом растворе дифенилглиоксимин переходит в раствор и претерпевает полное разложение с образованием комплексной соли $K_2Ni(CN)_4$ и свободного диоксима. Разбавленный водой и подкисленный уксусной кислотой продукт реакции выделяет большое количество бесцветного мелкокристаллического осадка, который по исследовании оказался чистым α-бензилдиоксимом.

Итак, α-бензилдиоксим не только реагирует с никелевыми солями вполне нормальным образом, давая начало дифенилглиоксимину обычного типа $NiDDH_2$, но и может быть обратно получен из этого последнего в неизмененном состоянии. Совершенно иное отношение представляют две другие модификации дифенилглиоксима. Именно, ни β-, ни γ-бензилдиоксим не дают при взаимодействии с никелевыми солями не только соответствующего диоксимина, но и вообще какого-либо характерного комплексного соединения.

Это легко показать на опыте, который по своей наглядности с успехом может быть демонстрирован на лекции. С этой целью небольшие пробы изомерных диоксимов помещаются в три реактивные трубочки, каждая порция растворяется в небольшом количестве пиридина и разводится алкоголем. Если теперь в каждой пробе прибавить по нескольку капель водного раствора хлористого никеля, то в трубочке, содержащей α-диоксим, немедленно появляется буровато-красный осадок глиоксимина, между тем как в трубочках с β- и γ-изомерами наступает лишь едва заметное изменение цвета.

Такое бросающееся в глаза различие между изомерными бензилдиоксимами может быть утилизировано для дифференциального распознавания их между собой, а в особенности для испытания чистоты β- и γ-изомеров, ибо даже самая незначительная примесь к ним α-диоксима уже вызывает появление чувствительной цветной реакции.

Никельдитолилглиоксимин

Может быть получен из *син*-дитолилглиоксима [85] по тому же самому способу, как и соответствующее производное бензила.

Перекристаллизованное из горячей смеси хлороформа с алкоголем, вещество это представляет собой буро-красные микроскопические призмы; в обыкновенных органических растворителях оно заметно легче растворяется, нежели соответствующий дифенилглиоксимин.

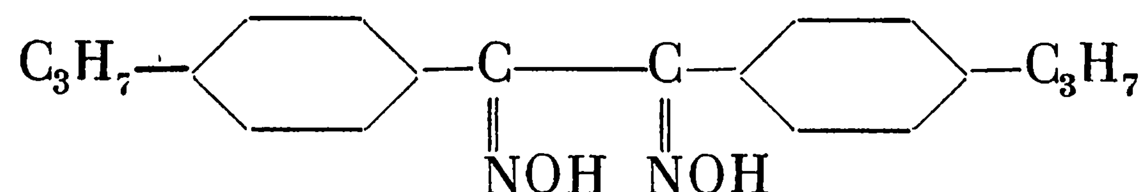
Анализ дал такие результаты:

0.1550 г вещества дали 13.4 $см^3$ влажного азота при 22° и 752 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{32}H_{30}N_4O_4Ni$, %
N	9.69	9.47

Никелькуминилдиоксимин

Гофман [86] описал два изомерных куминилдиоксима



с т. пл. 249 и 227°.

Первое из этих соединений и послужило для получения диоксимина. Исходный куминил был получен из куминового альдегида (от Кальбаума). Конденсация этого последнего велась в водно-спиртовом растворе в присутствии цианистого калия согласно указаниям Беслера.[86]

Для окисления куминиона в куминил наиболее удобным оказалось вместо хромового ангидрида, рекомендованного Видманом,[87] употребление феллинговой жидкости, причем реакция ведется в водно-спиртовом (около 50%) растворе при нагревании на водяной бане. Феллингова жидкость берется в избытке (раза $1^1/_2$—2 против теории). По окончании окисления прибавляется уксусная кислота, бо́льшая часть спирта удаляется испарением и охлажденный продукт извлекается эфиром. По испарении высушенной Na_2SO_4 эфирной вытяжки остается почти чистый дикетон в количествах, близких к теоретическим.

Оксимирование куминила велось по Гофману в спиртовом растворе с постепенным прибавлением хлористоводородного гидроксиламина и отделением оксима по мере его образования.

---

[85] Исходный диоксим был получен по Штирлину (Ber., [1889], **22**, 380) из дикетона $CH_3C_6H_4$—CO—CO—$C_6H_4CH_3$ и хлористоводородного гидроксиламина. Другой стереоизомер дитолилглиоксима, описанный Штирлином, не был исследован нами по недостатку исходного материала.

[86] Ber., 1890, **23**, 2065.

[87] Ber., 1881, **14**, 324. Ср.: Widmann O., Ber., 1881, **14**, 610.

Подобно α-бензилдиоксиму, α-куминилдиоксим весьма трудно растворяется в большинстве органических растворителей и только пиридин растворяет его сравнительно хорошо.

Для получения никелевого соединения пиридиновый раствор диоксима (2 мол.) приливался к горячему спиртовому раствору хлористого никеля. При этом немедленно выпадает обильный мелкокристаллический осадок, который после кратковременного нагревания на водяной бане был отделен от жидкости с помощью фильтрования, промыт алкоголем и высушен в разреженном пространстве над серной кислотой. Анализ его дал такие результаты:

0.1670 г вещества дали 0.0178 г NiO

	Получено, %	Требуется для $(C_{40}H_{46}N_4O_4)Ni$, %
Ni	8.38	8.32

Вещество представляет собой микроскопические иголочки красно-оранжевого цвета с зеленоватым отливом; по отношению к реагентам оно совершенно сходно с соответствующим дифенилглиоксимином.

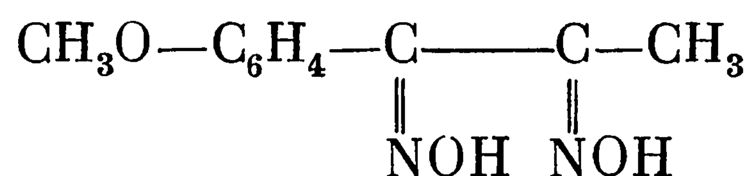
Из α-куминилдиоксима нагреванием с абсолютным алкоголем в запаянной трубке до 140° по указаниям Гофмана был получен β-изомер. После трехкратной кристаллизации из разведенного спирта он плавился около 228° при быстром нагревании (Гофман дает 227°) и в отличие от α-изомера характеризовался значительно большей растворимостью в алкоголе.

С солями никеля (хлористой, уксуснокислой) β-диоксим не реагирует ни в кислом, ни в щелочном растворе (а также и в присутствии пиридина). При этом не только не происходит образования диоксимина, но и вообще не наблюдается какой-либо характерной цветной реакции.

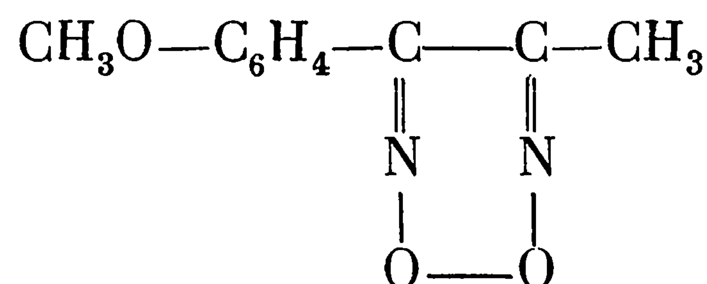
Таким образом, разница между обоими стереоизомерами проявляется здесь в столь же резкой и определенной форме, как и между изомерными модификациями бензилдиоксима.

Никельметиланизилглиоксимин

Изомерные метиланизилглиоксимы



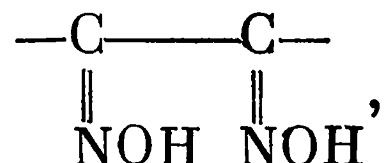
были получены Берисом [88] в 1893 г. Один из них с т. пл. 125°, легко растворимый в спирте, получается при осторожном восстановлении перекиси



[88] Gazz. chim. ital., 1893, 23 [II], 165.

образующейся при действии окислов азота на анетол, цинковой пылью в присутствии уксусной кислоты по способу Анджели. Другой изомер, плавящийся значительно выше, именно при 206°, получается из первого путем продолжительного нагревания до температуры, немного превышающей точку плавления 125°.

Для меня представлялось интересным испытать отношение обоих этих оксимов к солям никеля и, между прочим, потому, что в данном случае из двух остатков, связанных комплексом



один имеет ароматический, другой — жирный характер.

Оказалось, что и здесь только один изомер с т. пл. 206° обладает способностью к образованию никелевого диоксимина, между тем как другой, имеющий т. пл. 125°, совершенно лишен этой способности.

Необходимые для опытов диоксимы были получены по способу Анджели. Вопреки указаниям Бериса, было, однако, констатировано, что при восстановлении перекиси диоксима цинковой пылью получается смесь оксимов, что и могло быть доказано с помощью никелевой пробы. Оксим с т. пл. 206° особенно легко получается при более высокой температуре.

Реакция восстановления велась нами в следующих условиях: 3 г перекиси [89] растворялось при нагревании в 75—100 см^3 алкоголя, и в охлажденный примерно до 30° раствор вносилось сначала 5—6 г цинковой пыли, а потом при энергичном помешивании с помощью турбины вводилось по каплям теоретическое количество (1.8 г) уксусной кислоты, разбавленной 3—4 объемами спирта. По прибавлении всей кислоты жидкость отстаивалась в течение 5—10 мин, главная часть ее декантировалась на фильтре, и в заключение остаток цинковой пыли промывался еще раза два небольшими количествами спирта. Для получения никелевого соединения можно полученный таким образом фильтрат, несколько сгущенный на водяной бане, прямо смешать с избытком водного раствора $NiCl_2$, затем при нагревании на водяной бане прибавить уксуснокислого аммония и, осторожно слив жидкость с выделившейся темно-красной массы, облить последнюю алкоголем и нагреть в течение 15—20 мин до кипения. При этом никелевое соединение получается в виде темно-красного мелкокристаллического осадка, весьма трудно растворимого в спирте.

Анализ отжатого и высушенного над серной кислотой вещества дал такие результаты:

0.1262 г вещества дали 0.0198 г NiO

	Получено, %	Требуется для $(C_{20}H_{22}N_4O_6)Ni$, %
Ni	12.33	12.41

[89] Полученной по Виланду (Lieb. Ann., 1903, 329, 267).

Свободный диоксим может быть регенерирован из никелевого соединения с помощью цианистого калия при нагревании с этим последним в водно-спиртовом растворе на водяной бане.

По растворении диоксимина жидкость, разбавленная водой, выделяет обильный кристаллический осадок; отфильтрованное и очищенное кристаллизацией из горячего спирта вещество показывает т. пл. 206° и по всем свойствам представляет из себя второй оксим Бериса.

Для того чтобы изолировать диоксим с т. пл. 125°, алкогольный фильтрат, полученный при восстановлении перекиси, сгущают на водяной бане, подкисляют разведенной соляной кислотой, прибавляют сначала большой избыток воды, потом некоторое количество бензола и после энергичного встряхивания оставляют стоять до другого дня. При этом бензол извлекает непрореагировавшую перекись и окрашенные примеси, а на стенках сосуда выделяются довольно крупные кристаллы диоксима.

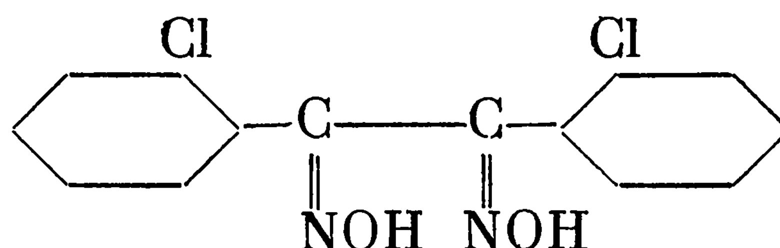
Отфильтрованный и перекристаллизованный несколько раз, сначала из смеси уксусного и петролейного эфира, потом из водного спирта, диоксим плавится (в запаянном капилляре) при 126° (Берис дает 125°) после предварительного спадения.

В своем отношении к солям никеля изомерные модификации метиланизилглиоксима показывают следующее различие. Алкогольный раствор $NiCl_2$ в присутствии уксуснокислого аммония, а также пиридина с высокоплавящимся оксимом (т. пл. 206°) немедленно дает яркое красно-оранжевое окрашивание и красный кристаллический осадок.

В тех же самых условиях диоксим с т. пл. 125° производит лишь едва заметное изменение цвета жидкости.

Отношение изомерных дихлордифенилглиоксимов

А. Вернер и Блох [90] получили два стереоизомерных диоксима, отвечающих следующей структурной формуле



Один из них, с т. пл. 226—227°, был получен по способу Анджели восстановлением соответствующей перекиси; другой, имеющий т. пл. 270°, получается из первого при нагревании на водяной бане. Если принять во внимание, что по способу Анджели обыкновенно получаются *амфи*-диоксимы, которые, судя по аналогии с бензилдиоксимами, при нагревании переходят в *анти*-модификацию, то можно было бы думать, что оба

[90] Ber., 1899, 32, 1982, Bloch C. Über Derivate des Orthochlorbenzhydroximsäurechlorids. Inaug. Diss. Zürich, 1896.

изомера, полученные Вернером и Блохом, не будут давать комплексных соединений с солями никеля.

Эти ожидания вполне оправдались на опыте. Проф. А. Вернер [91] был так любезен снабдить меня небольшими пробами стереоизомерных оксимов, которые и послужили мне для качественных проб. Оказалось, что в кислой, так же, как и в щелочной среде (в присутствии NH_3, пиридина и пр.), оба оксима совершенно лишены способности вступать в соединение с солями никеля и образовывать характерный глиоксимин.

Никельметилкарбэтоксилглиоксимин

Вещество это было получено по моему предложению студентом В. П. Покровским. Необходимый в качестве исходного материала метилкарбэтоксилглиоксим (этиловый эфир α, β-диизонитрозобутириновой кислоты) был получен согласно указаниям Буво и Валя[92] из ацетоуксусного эфира. Для получения глиоксимина теоретические количества хлористого никеля и диоксима растворялись в алкоголе с прибавлением некоторого количества пиридина и нагревались в течение 15—20 мин на водяной бане. Обильный осадок, образовавшийся при этом, отделялся от жидкости фильтрованием и для очистки перекристаллизовывался из большого количества кипящего алкоголя.

Таким образом получается волокнистая буровато-фиолетовая масса с прекрасным металлическим блеском, состоящая из весьма длинных, переплетающихся между собою иголочек, которые под микроскопом представляются почти черными и при нагревании в запаянном капилляре плавятся, по-видимому без разложения, при 202.5—203.5°. Анализ:

0.1234 г вещества дали 0.0233 г NiO

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{18}N_4O_8Ni$, %
N	14.84	14.49

Вещество растворимо, хотя и сравнительно мало, в большинстве органических растворителей. Количественное определение показало, что в 100 г бензола растворяется при 25° 1.256 г глиоксимина.

Растворы окрашены в бурый цвет. При растирании кристаллов на пористой тарелке или на бумаге получается фиолетово-красный оттенок. Если вещество осторожно нагреть в разреженном пространстве, то оно улетучивается и дает возгон красного цвета.

Такие изменения цветовых оттенков, наступающие при раздроблении твердого вещества или при переходе его в другое состояние агрегации, представляют явление, весьма часто наблюдаемое для диоксиминов и, по всей вероятности, имеющее свое объяснение в свойственном этим веществам резко выраженном плеохроизме.

[91] Позволяю себе по этому поводу здесь еще раз выразить проф. А. Вернеру мою искреннюю благодарность.

[92] Ber., 1905, 38, 926.

2. *Платиновые соединения*

Двуатомной платине отвечает целый ряд соединений, которые по своему составу, а также по большинству физических и химических свойств весьма близко подходят к только что описанным глиоксиминам никеля. Мы будем называть их платоглиоксиминами. Как и соответствующие соединения никеля, они содержат 2 молекулы диоксима на 1 атом металла. Состав их выражается формулой $PtDDH_2$.

Один из общих методов, позволяющих получать эти соединения, заключается в том, что к нагретому до кипения водному раствору хлороплатинита калия K_2PtCl_4 (1 мол.) приливают горячий раствор диоксима (2 мол.) в крепкой уксусной кислоте; затем к смеси прибавляют небольшой избыток уксуснокислого аммония и нагревают еще некоторое время на водяной бане.

Реакция совершается по уравнению:



$$K_2PtCl_4 + 2DH_2 = PtDDH_2 + 2KCl + 2HCl.$$

Уксуснокислый аммоний прибавляется для того, чтобы устранить образующуюся во время реакции свободную соляную кислоту.

Вместо хлороплатинита можно употреблять и другие комплексные соединения платины, принадлежащие к ряду закиси. Особенно удобным, по крайней мере в некоторых случаях, является применение для этой цели платопиридиновых соединений, например *цис*-дихлордипиридинплатины, которая, по Иергенсену, легко получается с количественными выходами при действии пиридина на хлорплатинит калия в водном растворе. Образование диоксиминов выражается в этом случае следующим равенством:



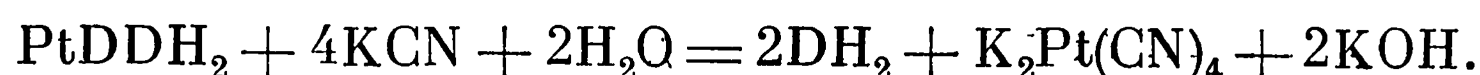
$$Pt \cdot 2PyCl_2 + 2DH_2 = PtDDH_2 + 2PyHCl.$$

Платодиоксимины являются кристаллическими соединениями чрезвычайно устойчивыми и без разложения улетучивающимися при нагревании в разреженном пространстве. Обыкновенно они окрашены в бурый цвет, но в мелкораздробленном состоянии изменяют его на фиолетовый, синий или зеленый. И здесь сущность явления сводится к плеохроизму.

В воде платодиоксимины почти нерастворимы, зато растворимы в большинстве органических растворителей. Цвет растворов бурый или желтовато-бурый, в зависимости от концентрации.

По отношению к реагентам вещества эти еще устойчивее, нежели диоксимины никеля. Даже сильные кислоты разлагают их только с большим трудом; это обстоятельство значительно затрудняет анализы, особенно определение платины.

Не обнаруживают заметного действия также сероводород и сернистый аммоний, и только цианистый калий действует столь же энергично, как и в случае никелевых соединений.



$$PtDDH_2 + 4KCN + 2H_2O = 2DH_2 + K_2Pt(CN)_4 + 2KOH.$$

Соответственно этому и обратно — платиновоцианистый калий $K_2Pt(CN)_4$ не дает комплексных соединений с диоксимами ни в кислом, ни в щелочном растворе.

Весьма интересным является отношение платодиоксиминов к щелочам. Уже в разведенных растворах едкого кали, едкого натра, а также аммиака диоксимины эти растворяются с буровато-желтым цветом. Из таких растворов кислоты, даже столь слабые, как угольная, вновь выделяют неизмененные диоксимины. Эти последние проявляют, таким образом, хотя и слабо выраженную, кислотную функцию. Однако до сих пор еще не удалось выделить образующихся при этом солеобразных соединений.

Характерной реакцией платодиоксиминов является также способность их присоединять бром и переходить в дибромиды $PtDDH_2Br_2$, которые во многих отношениях сходны с платинаминовыми соединениями $Pt \cdot 2NH_3X_4$ и являются дериватами четырехатомной платины.

Платометилэтилглиоксимин

Полученное из K_2PtCl_4 и метилэтилглиоксима и перекристаллизованное из бензола соединение это представляет длинные иголочки темно-бурого цвета со своеобразным металлическим блеском.

Анализ высушенного на воздухе препарата дал такие результаты:

0.1479 г вещества дали 0.0630 г Pt
0.1806 г » » 20 см^3 влажного азота при 23° и 757 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{10}H_{18}N_4O_4Pt$, %
Pt	42.77	42.99
N	12.44	12.40

При быстром нагревании до высокой температуры вещество, не плавясь, разлагается со слабой вспышкой; наоборот, при осторожном нагревании, особенно в пустоте, происходит возгонка без предварительного разложения, причем на холодных стенках сосуда образуется фиолетовый налет из микроскопических кристалликов платинового соединения. Фиолетовый цвет мелкораздробленного вещества обнаруживается также при растирании его на фарфоровой пластинке или на бумаге, но особенно характерно — при быстром выпадении вещества из раствора.

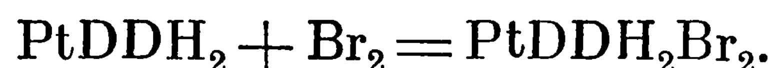
Небольшое количество бурых игольчатых кристалликов диоксимина растворяют в уксусной кислоте или в алкоголе, затем к образующейся буроватой жидкости приливают сразу двойной или тройной объем воды и быстро встряхивают: вся жидкость моментально окрашивается в яркий фиолетовый или сине-фиолетовый цвет, причем выпадает такого же цвета осадок. Если теперь прибавить немного хлороформа или бензола и снова несколько раз встряхнуть, то водный слой обесцвечивается, между тем как органический растворитель окрашивается в желто-бурый цвет от перешедшего в него платинового соединения.

В этой форме опыт весьма пригоден для демонстрирования на лекции.

Платометилэтилглиоксиминдибромид

3 г платометилэтилглиоксимина были растворены в 50 см^3 хлороформа и при постепенном помешивании прибавлен 1 г брома в 10%-ном хлороформном растворе. Запах брома быстро исчезает и вместе с тем наступает заметное изменение цвета жидкости. Через несколько времени начинается выделение буроватого кристаллического осадка. По испарении значительной части (около $^3/_4$) растворителя осадок был отфильтрован и перекристаллизован из горячего хлороформа. Полученное таким образом вещество представляет мелкокристаллический порошок светло-бурого цвета. Под микроскопом оно является в виде коротких призмочек, собранных в звездообразные и бородавчатые агрегаты.

Процесс образования этого тела может быть представлен следующим уравнением:



$$PtDDH_2 + Br_2 = PtDDH_2Br_2.$$

Анализ:

0.2259 г вещества дали 18.5 см^3 влажного азота при 22° и 747 мм

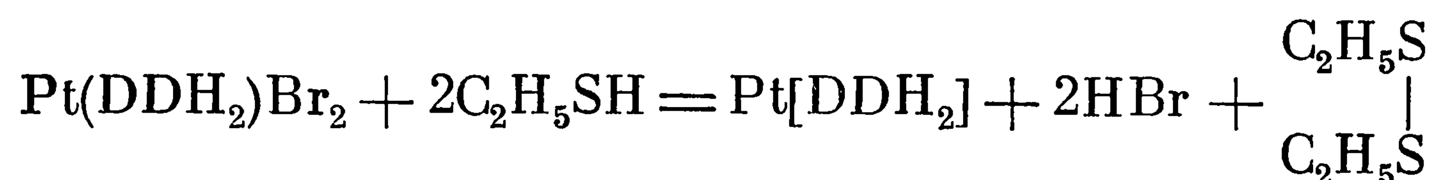
	Получено, %	Требуется для $C_{10}H_{18}N_4O_4PtBr_2$, %
N	9.12	9.16

Дибромид несколько растворим в большинстве органических растворителей; следы его растворяются также в воде; растворы не обнаруживают типичных ионных реакций.

По отношению к кислотам, щелочам и многим другим реагентам он обладает значительной степенью устойчивости.

Восстановители, например сернистая кислота, особенно при нагревании, вызывают отщепление галоида и регенерируют первоначальный диоксимин.

Аналогичным образом действует и меркаптан, причем реакция может быть выражена уравнением



$$Pt(DDH_2)Br_2 + 2C_2H_5SH = Pt[DDH_2] + 2HBr + \begin{matrix} C_2H_5S \\ | \\ C_2H_5S \end{matrix}$$

Платометилпропилглиоксимин

Получается взаимодействием хлороплатинита калия с метилпропилглиоксимом. Из алкоголя или бензола он кристаллизуется в виде длинных переплетающихся между собой буроватых иголочек с красивым металлическим блеском. Вещество плавится при 252°, возгоняется без разложения и обнаруживает те же явления плеохроизма, что и предыдущий гомолог.

Анализ:

0.1037 г вещества дали 0.1144 г CO_2 и 0.0429 г H_2O

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{22}N_4O_4Pt$, %
C	30.09	29.93
H	4.64	4.61

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в бензольном растворе дало такие результаты:

C=0.445; Δ=0.049

	Получено	Требуется
M . . .	454	481

Платометилизобутилглиоксимин

Легко получается из K_2PtCl_4 и метилизобутилглиоксима и во всех отношениях весьма напоминает Pt-производное метилпропилглиоксима. Точка плавления его лежит около 220°.

Анализ:

0.1984 г вещества дали 20.8 см³ влажного азота при 29° и 744 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{14}H_{26}N_4O_4Pt$, %
N	11.20	11.03

Платодифенилглиоксимин

Это соединение удобнее всего может быть получено при нагревании на водяной бане в течение нескольких часов *цис*-дихлордипиридинплатины $PtCl_2 \cdot 2Py$ с α-бензилдиоксимом в присутствии большого избытка водной уксусной кислоты. Образовавшийся при этом красно-бурый осадок для очистки необходимо еще повторно извлекать кипящей 50%-ной уксусной кислотой до тех пор, пока полученный продукт не окажется совершенно однородным при микроскопическом исследовании.

Дифенилглиоксиминплатина представляет собой микроскопические иголочки буро-красного цвета, нелетучие без разложения и весьма мало растворимые в большинстве органических растворителей. Они весьма устойчивы и разлагаются только при очень высокой температуре.

Анализ:

0.1736 г вещества дали 0.0504 г Pt

	Получено, %	Требуется для $C_{28}H_{22}N_4O_4Pt$, %
Pt	29.04	28.94

Подобно тому, как это имело место для дифенилглиоксимина никеля, и здесь к образованию комплексного соединения способен только α-бензилдиоксим; β- и γ-дио-

ксимы не образуют соответствующих глиоксиминов. Эти отношения легко могут быть доказаны соответственно поставленными опытами.

Точно так же и для других изученных нами стереоизомерных α-диоксимов способность к образованию характерных платиновых комплексов наблюдается только у тех модификаций, которые образуют соответствующие соединения с никелем.

3. *Соединения палладия*

Двуатомному палладию также соответствует ряд диоксиминов, которые в особенности близко подходят к только что описанным диоксиминовым производным платины. Состав этих соединений выражается формулой $PdDDH_2$. Получаются они или нагреванием хлоропалладита аммония $(NH_4)_2PdCl_4$ с соответствующим диоксимом в водно-уксуснокислом растворе, или таким образом, что растворяют $(NH_4)_2PdCl_4$ в небольшом количестве воды, прибавляют пиридина до растворения осадка и полученный реактив приливают к пиридиновому или пиридиново-алкогольному раствору диоксима. При этом в большинстве случаев значительная часть образовавшегося диоксимина выделяется в кристаллическом состоянии. Если этого не произойдет, то можно вызвать осаждение прибавлением разведенной уксусной кислоты. Вместо пиридина можно также употреблять и едкие щелочи.

Палладоглиоксимины представляют собой кристаллические тела, по большей части окрашенные в ярко-желтый цвет и улетучивающиеся без разложения при осторожном нагревании, особенно в разреженном пространстве.

Подобно никелевым и платиновым глиоксиминам они растворяются в большинстве обычных органических растворителей и почти нерастворимы в воде.

По отношению к реагентам палладиевые соединения ближе всего стоят к платиновым и подобно этим последним обладают кислотными свойствами, ибо легко растворяются в едких щелочах и аммиаке. Растворы эти окрашены в желтый цвет. Кислоты выделяют из них исходные диоксимины.

Под влиянием цианистого калия палладоглиоксимины, так же как и соответствующие соединения Ni и Pt, подвергаются полному разложению.

Палладометилэтилглиоксимин

Легко получается из хлоропалладита аммония и метилэтилглиоксима в водно-уксуснокислом растворе:



$$(NH_4)_2PdCl_4 + 2DH_2 = PdDDH_2 + 2NH_4Cl + 2HCl.$$

Из разведенного алкоголя получаются мелкие иглы канареечно-желтого цвета, при нагревании в запаянном капилляре плавящиеся около 290° с сильным разложением.

В разреженном пространстве вещество сублимируется без разложения. Анализ:

0.1220 г вещества дали 0.1486 г CO_2 и 0.0531 г H_2O
0.1784 г » » 24.8 см^3 влажного азота при 25° и 754 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{10}H_{18}N_4O_4Pd$, %
C	33.22	32.90
H	4.87	4.97
N	15.38	15.39

Палладометилпропилглиоксимин

Это соединение получается, как и предыдущее, из $(NH_4)_2PdCl_4$ и метилпропилглиоксима. Точка плавления его лежит при 176—177°.

Анализ:

0.1797 г вещества дали 23.3 см^3 влажного азота при 23° и 756 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{22}N_4O_4Pd$, %
N	13.91	14.30

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в бензоле дало результаты, отвечающие нормальной формуле $PdDDH_2$:

$C=0.735$; $\Delta=0.90$

	Получено	Требуется
M . . .	408	393

Палладодифенилглиоксимин

Если α-бензилдиоксим растворить в пиридине и прибавить полученную жидкость к концентрированному и предварительно обесцвеченному пиридином водному раствору хлоропалладита аммония, то смесь сразу окрашивается в интенсивный оранжево-желтый цвет и вслед за тем начинается обильная кристаллизация диоксимина, представляющего красивые дихроичные иголочки оранжевого цвета.

Ни β-, ни γ-бензилдиоксимы не дают этой реакции и не образуют характерного глиоксимина.

Совершенно аналогичным образом относятся стереоизомерные куминил- и метиланизилглиоксимы. Именно, только куминилдиоксим с т. пл. 249° и метиланизилдиоксим с т. пл. 206° дают с палладиевым реактивом характерные кристаллические осадки оранжевого цвета; соответствующие же изомеры с т. пл. 227 и 125° совершенно лишены этой способности.

4. Медные соединения

Соли окиси меди также реагируют с α-диоксимами, но здесь реакция имеет место только в отсутствие сильных кислот (например, HCl, HNO_3 etc). В результате образуются куприглиоксимины, состав которых выражается формулой $CuDDH_2$.

Купридиметилглиоксимин

1 мол. уксусномедной соли и 2 мол. диметилглиоксима нагреваются в водно-алкогольном растворе на водяной бане в течение нескольких минут. Из профильтрованной горячей жидкости, окрашенной в темно-бурый цвет, по охлаждении постепенно выпадают блестящие очень красивые кристаллики диоксимина. Они имеют вид маленьких призмочек и кажутся почти совершенно черными; в большинстве органических растворителей, а также, хотя и в меньшей степени, в воде растворяются темно-бурым цветом.

Анализ дал такие результаты:

0.1194 г вещества дали 0.0322 г CuO
0.1552 г » » 26.7 см^3 влажного азота при 23° и 745 мм

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{14}N_4O_4Cu$, %
Cu	21.55	21.64
N	18.90	19.11

Медный диоксимин обладает в значительно меньшей степени устойчивостью, нежели большинство аналогичных соединений никеля, платины и палладия. Так, он разлагается при нагревании до 200° и нелетуч без разложения. Сравнительно легко расщепляется он также под влиянием кислот, даже слабых. Впрочем, уксусная кислота вызывает полное разложение только в том случае, если присутствует в большом избытке.

Из числа трех изомерных бензилдиоксимов и здесь только один α- или *син*-изомер обладает способностью к образованию куприглиоксимина; оба остальные лишены этой способности, и потому с солями окиси меди не дают цветной реакции. Те же отношения повторяются для стереоизомерных куминил- и метиланизилглиоксимов.

5. Соединения закисного железа

На предыдущих страницах мы уже рассмотрели целый ряд диоксиминов, которые все без исключения отвечают простейшему типу $MeDDH_2$.

Соли закисного железа также вступают во взаимодействие с различными диоксимами, но до сих пор, несмотря на все попытки, при этом не удалось изолировать простейших дериватов,[93] которые бы отвечали формуле $FeDDH_2$.

[93] Появление красного окрашивания при действии $FeSO_4$ в присутствии едких щелочей на α-диоксимы в отдельных случаях наблюдали и некоторые другие авторы (Седербаум, Ber., 1891, 24, 1215; 1892, 25, 905; Уайтли, J. Chem. Soc. 1909,

Зато сравнительно легко могут быть получены тела более сложного состава, в которых комплекс ферродиоксимина комбинирован с двумя молекулами органических оснований. Лучше других до сих пор изучены соединения, содержащие пиридин. Они отвечают общей формуле $FeDDH_2 2Py$ и окрашены в пурпурово- или фиолетово-красный цвет. По степени устойчивости они, вообще говоря, уступают глиоксиминам никеля, платины и палладия и не возгоняются без разложения.

Ферродипиридинметилэтилглиоксимин

Метилэтилглиоксим (2 мол.) растворяют в алкоголе, прибавляют большой избыток пиридина и затем при постоянном взбалтывании раствор чистого железного купороса (1 мол.) в возможно меньшем количестве воды. Полученную жидкость, окрашенную в интенсивный красный цвет, нагревают еще несколько минут на водяной бане и выделившуюся по охлаждении кристаллическую массу перекристаллизовывают из горячей смеси алкоголя с пиридином.

Для анализа был взят перекристаллизованный препарат, промытый алкоголем, эфиром и высушенный в пустоте над серной кислотой.

0.1610 г вещества дали 26.4 см^3 влажного азота при 28° и 744 мм
0.1754 г » » 0.0300 г Fe_2O_3

	Получено, %	Требуется для $C_{20}H_{28}N_6O_4Fe$, %
N	17.61	17.83
Fe	11.97	11.83

Вещество это кристаллизуется в коротких маленьких призмочках буровато-красного цвета с характерным металлическим блеском. Оно легко растворимо в пиридине, особенно в горячем, труднее в хлороформе, спирте и эфире, еще труднее в воде. Растворы окрашены в ярко-красный цвет и довольно устойчивы, особенно в присутствии избытка пиридина.

Из трех изомерных бензилдиоксимов только α-диоксим вступает в реакцию с $FeSO_4$ и пиридином. Из темно-малинового раствора выпадают мелкие таблицевидные кристаллики с прекрасным металлическим блеском, трудно растворимые в спирте, легче — в пиридине. β- и γ-изомеры не дают этой реакции.

В общем, следующие диоксимы дают с $FeSO_4$ и пиридином красное окрашивание и образуют соответствующие комплексные соединения: глиоксим, метилглиоксим, метилэтилглиоксим, метилпропилглиоксим, метилизобутилглиоксим, толилдиоксим, куминилдиоксим с т. пл. 249° и метиланизилглиоксим с т. пл. 206°.

83, 27), но образующиеся при этом соединения не были изолированы. Уайтли указывает также на неодинаковое отношение $FeSO_4$ к изомерным бензилдиоксимам, причем, однако, γ-диоксим (вероятно, недостаточно очищенный) считается дающим реакцию.

Наоборот, не дают красного окрашивания и не образуют глиоксиминов, кроме β- и γ-бензилдиоксимов, куминилдиоксим с т. пл. 227° и метиланизилглиоксим с т. пл. 125°.

6. Соединения кобальта

При взаимодействии солей закиси кобальта с α-диоксимами происходит реакция, сопровождающаяся появлением интенсивной темно-бурой окраски. Однако образующиеся при этом тела, по всей вероятности относящиеся к ряду диоксиминов, до сих пор не могли быть получены в достаточно чистом состоянии.

Наоборот, сравнительно легко удается изолировать ряд диоксиминовых производных трехатомного кобальта, по своему составу относящихся к более сложному типу, а по химической функции весьма близко примыкающих к комплексным кобальтиаковым соединениям. Эти соединения содержат, кроме обычного комплекса DDH_2, свойственного всем без исключения диоксиминам, еще аммиак или органические амины и отличаются резко выраженными основными свойствами.

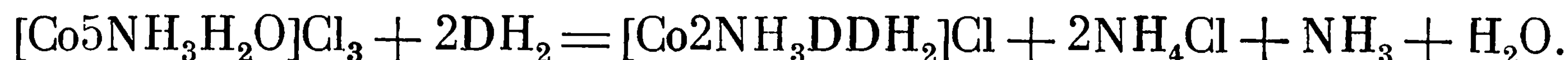
Хлористый кобальтидиамминдиметилглиоксимин



$$Co[2NH_3DDH_2]Cl \cdot 5H_2O$$

Эта соль является наиболее легкодоступным производным комплексного основания $[Co2NH_3DDH_2]OH$ и с удобством может служить для приготовления других солей этого последнего.

Первоначально она была получена при взаимодействии 1 молекулы хлористого розеопентамминкобальтиака $[Co5NH_3H_2O]Cl_3$ с 2 молекулами диметилглиоксима. С этой целью оба вещества были суспендированы в пятерном количестве воды и нагреты на водяной бане до полного растворения. В результате получается темно-бурая жидкость, из которой при стоянии в вакуум-эксикаторе над серной кислотой комплексный хлорид выделяется в характерных кристаллических друзах желтовато-бурого цвета. Реакция, совершающаяся при этом, может быть схематично представлена таким уравнением:



$$[Co5NH_3H_2O]Cl_3 + 2DH_2 = [Co2NH_3DDH_2]Cl + 2NH_4Cl + NH_3 + H_2O.$$

Этот способ не может, однако, служить для получения больших количеств хлорида, так как дает слишком незначительные выходы.

Дальнейшие опыты показали, что розеопентамминхлорид в качестве исходного материала может быть с большой пользой заменен соответствующей пурпуреосолью $[Co5NH_3Cl]Cl_2$, причем наилучшие выходы получаются в присутствии уксусноаммиачной соли и в особенности при соблюдении нижеследующих условий реакции.

В эрленмейеровскую колбу помещают 2 г пурпуреохлорида (продажного кальбаумовского), 1.8 г измельченного в порошок диметилглиоксима, 6 г уксуснокислого аммония, приливают 20 $см^3$ воды и при постоянном взбалтывании нагревают на сильно кипящей водяной бане до исчезновения осадка; затем к профильтрованной жидкости прибавляют еще 10 г уксуснокислого аммония и оставляют охладиться для кристаллизации; часа через 2 отфильтровывают выпавшие кристаллы и промывают их небольшим количеством крепкого спирта. Сгущением маточного раствора можно получить еще некоторое количество кристаллов. Общий выход почти совершенно чистого вещества составляет около 2г.

Реакция, имеющая место при образовании диоксиминовой соли из пурпуреохлорида, может быть выражена следующим схематическим уравнением



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [Co2NH_3DDH_2]Cl + 2NH_4Cl + NH_3.$$

Совершенно аналогичным образом, только значительно медленнее, нежели с розео- и пурпуреосолью, протекает реакция между диметилглиоксимом и хлористым лутеокобальтиаком $[Co6NH_3]Cl_3$.

1 ч. лутеосоли нагревалась на водяной бане с теоретическим количеством диоксима и 20 ч. воды в присутствии избытка уксусноаммиачной соли. После пятичасового нагревания вся лутеосоль вступила в реакцию, о чем можно было судить по исчезновению чувствительной реакции с пирофосфорнокалиевой солью. Сгущенный на водяной бане раствор выделил по охлаждении кристаллы соли $[Co2NH_3DDH_2]Cl \cdot 5H_2O$ в количествах, близких к теоретическим.

Процесс вытеснения элементов аммиака из лутеосоли может быть представлен следующим уравнением:



$$[Co6NH_3]Cl_3 + 2DH_2 = [Co2NH_3DDH_2]Cl + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

Кроме вышеописанных реакций, комплексный хлорид $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ может быть также получен из хлористого кобальта по методу окисления.

К водному раствору хлористого кобальта (1 мол.) было прибавлено теоретическое количество диметилглиоксима (2 мол.) и избыток 10%-ного аммиака.

Затем через эту смесь в течение нескольких часов пропускался сильный ток воздуха, и профильтрованная жидкость упаривалась до небольшого объема. Выход по этому способу составляет около половины взятого в реакцию диоксима.

Полученный по одному из предыдущих способов комплексный хлорид $[Co2NH_3DDH_2]Cl \cdot 5H_2O$ представляет собой желтовато-бурое, прекрасно кристаллизующееся вещество. Более крупные кристаллы, получающиеся при медленном испарении насыщенных растворов, окрашены в темно-бурый цвет. При сохранении на воздухе они мало-помалу выветриваются и тускнеют с поверхности, теряя кристаллизационную воду.

При быстром охлаждении горячих растворов получается желтый мелкокристаллический порошок, представляющий собой при рассматривании

под микроскопом весьма характерные короткие призмы или пластинки с квадратным основанием.

Для анализа сырой хлорид был 3 раза перекристаллизован из горячей воды и отжат между листами фильтровальной бумаги.

0.2240 г вещества потеряли при 100° 0.0445 г H_2O
0.1828 г » дали 0.0584 г AgCl

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_6O_4CoCl \cdot 5H_2O$, %
H_2O	19.87	20.07
Cl	7.90	7.90

Анализ хлорида, высушенного при 100° до постоянного веса:

0.1533 г вещества дали 0.0668 г $CoSO_4$
0.2646 г » » 0.1046 г AgCl
0.1832 г » » 0.01708 г NH_3
0.1579 г » » 0.1550 г CO_2 и 0.0835 г H_2O

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_6O_4CoCl$, %
Co	16.58	16.44
Cl	9.77	9.88
NH_3	9.32	9.52
C	26.78	26.75
H	5.92	5.62

Определение молекулярного веса в водном растворе по криоскопическому методу дало такие результаты:

c	Δ	$M_{найд}$	$^1/_2\ M_{выч}$	i
0.720	0.082	164.1	179.3	2.18
0.891	0.099	168.3	179.3	2.14
1.239	0.124	186.8	179.3	1.92

Молекулярная электропроводность при 25°:[94]

V	1000	2000
μ	97.4	100.6

Эти результаты вполне согласно свидетельствуют о том, что молекула хлорида диссоциирует на два иона. Совершенно аналогичное отношение показывают тетраминовые основания, отвечающие общей формуле $[Co4aX_2]X$. Для сравнения приводим следующие данные, заимствованные из работ Вернера и его учеников:

хлористый кроцеокобальтиак $[Co4NH_3(NO_2)_2]Cl$[95]

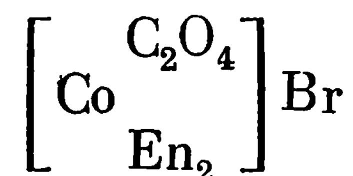
V	250	500	1000	2000
μ	95.35	97.28	98.35	99.25

---

[94] Определение электропроводности было выполнено при деятельном участии студентов Б. А. Еше (ныне покойного) и Я. С. Суреньянца.

[95] Werner A., Miolati A., Z. phys. Chem., 1894, 14, 513.

бромистый оксалатодиэтилендиаминкобальтиак[96]



V	125	250	500	1000	2000
μ	84.33	85.72	86.99	88.26	90.94

Хлористый диамминдиметилглиоксиминокобальтиак легко растворим в горячей воде, значительно труднее в холодной, еще труднее в спирте и почти совсем нерастворим в эфире.

Растворы окрашены в желтовато-бурый или в желтый цвет, смотря по концентрации. По отношению к реагентам хлорид обнаруживает, подобно большинству других диоксиминов, значительную степень устойчивости.

Слабые кислоты, например уксусная, не вызывают разложения, даже если присутствуют в избытке. Сильно диссоциированные кислоты действуют энергичнее, но для полного разложения необходимо присутствие их в большом избытке и содействие нагревания. В этих условиях не только освобождается диметилглиоксим, но и происходит его дальнейшее разложение с образованием свободного диацетила.

Едкие щелочи на холоду не обнаруживают заметного действия; зато при нагревании с ними происходит полное разложение, сопровождающееся количественным выделением аммиака, который может быть отогнан и определен с помощью титрования.

Не вызывают разложения также: аммиак, углекислый аммоний, углекислые щелочи и сероводород.

Нейтральные соли щелочных металлов вступают с хлоридом $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ в реакции обменного разложения:



$$[Co2NH_3DDH_2]Cl + MeX = MeCl + [Co2NH_3DDH_2]X.$$

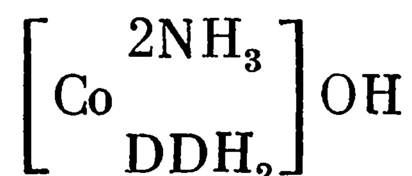
При этом металлический катион Me меняется местами с остатком $[Co2NH_3DDH_2]$, а этот последний вступает в солеобразное сочетание с анионом взятой в реакцию металлической соли. В целом ряде случаев, например с KI, $NaNO_3$, $NaClO_3$, KSCN и пр., в результате обменного разложения образуются соли, трудно растворимые в воде и потому выпадающие из раствора. Благодаря этому обстоятельству они легко могут быть получены в чистом состоянии, а состав их установлен анализами.

Целым рядом подобных превращений доказано вне всякого сомнения, что в только что описанном хлориде и в других солях диоксиминового основания, происходящих из хлорида путем обменных разложений, содержится один и тот же комплексный катион $[Co2NH_3DDH_2]$.

[96] Werner A., Herty Ch., Z. phys. Chem., 1901, 38, 338.

Этот результат, добытый чисто химическим путем, вполне согласуется с результатами криоскопических измерений и определений электропроводности диоксиминокобальтиаковых солей.

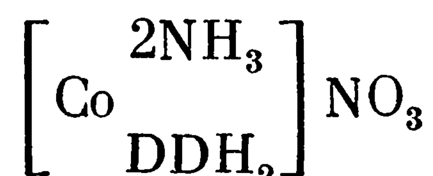
Свободное основание



Водный раствор свободного основания легко получается при действии свежеприготовленной влажной окиси серебра на раствор хлорида и представляет собой желто-бурую жидкость с сильно щелочными свойствами; он окрашивает лакмус в синий и фенолфталеин в красный цвет, дает [с] солями тяжелых металлов: Cu, Co, Ni и пр., осадки гидратов соответствующих окислов и жадно притягивает угольную кислоту из воздуха.

При нейтрализации кислотами свободное основание дает соответствующие соли $[Co2NH_3DDH_2]X$, тождественные с теми, которые могут быть получены из хлорида путем обменного разложения. Эти данные указывают на то, что и в растворах основания имеется налицо тот же самый комплексный ион $[Co2NH_3DDH_2]$, присутствие которого было обнаружено в солях.

Азотнокислая соль



Эта соль удобнее всего приготовляется путем обменного разложения хлорида с чилийской селитрой. Оба ингредиента (селитра — в большом избытке) смешиваются в горячих и возможно концентрированных растворах. Немедленно начинается выделение мелких кристалликов, количество которых быстро увеличивается с охлаждением. Отфильтрованный и отжатый осадок для очистки несколько раз перекристаллизовывается из горячей воды.

Анализ дал такие результаты:

0.1412 г вещества дали 32.1 см³ влажного азота при 23° и 757 мм
0.2782 г » » при отгонке со щелочью 0.02506 г NH_3

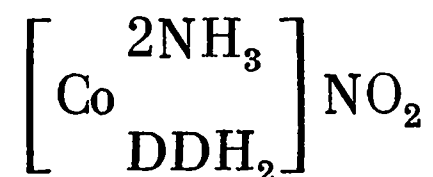
	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_7O_7Co$, %
N	25.53	25.50
NH_3	9.01	8.85

Молекулярная электропроводность при 25°:

V	500	1000	2000
μ	87.4	94.8	100.7

Эти цифры очень близко подходят к найденным для хлорида и подтверждают, таким образом, сделанный нами вывод о расщеплении солей типа $[Co2NH_3DDH_2]X$ на два иона.

Азотистокислая соль



Получается обменным разложением хлорида $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ с избытком $NaNO_2$. Перекристаллизованная из воды соль образует красивые блестящие призмы, растворимые в воде, особенно в горячей; дает все реакции, свойственные нитритам (с HI и крахмалом и пр.), что указывает на подвижный характер (ионизацию) нитритной группы.

Сернокислая соль



Эта соль очень легко растворяется в воде, а потому и не может быть получена из хлорида путем обменного разложения с Na_2SO_4. Для приготовления ее был взят возможно концентрированный водный раствор свободного основания и осторожно нейтрализован серной кислотой; из полученной таким образом жидкости сульфат был выделен прибавлением смеси алкоголя с эфиром. Выпавший при этом мелкокристаллический осадок был для очистки повторно перекристаллизован из горячего разведенного алкоголя. Сульфат кристаллизуется в микроскопических четырехугольных таблицах желтоватого цвета, содержащих кристаллизационную воду.

Анализ препарата, высушенного при 100° до постоянного веса, дал такие результаты:

0.4784 г вещества дали 0.1429 г $BaSO_4$

	Получено, %	Требуется для $(C_8H_{20}N_6O_4Co)_2SO_4$, %
S	4.11	4.32

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу в водном растворе дало нижеследующие результаты, указывающие, как этого и следовало ожидать, на трехионное расщепление:

C	Δ	$M_{найд}$	1/3 $M_{выч}$	*i*
0.532	0.045	238	247	3.13
1.246	0.095	245	247	3.03

Молекулярная электропроводность при 25°:

V	500	1000	2000
μ	181.7	186.4	193.0

Эти цифры близко подходят к величинам молекулярной электропроводности сернокислого флавокобальтиака $[Co4NH_3(NO_2)_2]_2SO_4$, которые мы находим в работе Вернера и Миолати:[97]

V	500	1000	2000
μ	177.7	190.0	205.5

Кобальтиамминхлородиметилглиоксимин $[CoNH_3ClDDH_2]$

Ближайшее изучение реакции, происходящей между диметилглиоксимом и пурпуреокобальтихлоридом, показало, что механизм ее представляется во всяком случае более сложным, нежели это можно было бы заключить из приведенного выше схематического уравнения:



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [Co2NH_3DDH_2]Cl + 2NH_4Cl + NH_3.$$

Оказалось, что процесс образования комплексной соли $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ протекает в две фазы, причем в первую стадию образуется соединение, содержащее только 1 молекулу аммиака на 1 атом кобальта и отвечающее составу $[CoNH_3ClDDH_2]$:



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [CoNH_3ClDDH_2] + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

И только при дальнейшем ходе реакции соединение это при действии образующегося одновременно с ним аммиака переходит в хлористую соль диамминового основания $[Co2NH_3DDH_2]Cl$:



$$[CoNH_3ClDDH_2] + NH_3 = [Co2NH_3DDH_2]Cl.$$

До некоторой степени такой механизм реакции можно проследить, наблюдая за внешними признаками ее течения.

Уже после кратковременного нагревания диоксима с пурпуреосолью можно заметить, что эта последняя мало-помалу исчезает, уступая место крупнокристаллическому осадку темно-бурого цвета, который затем постепенно подвергается дальнейшему превращению и переходит при этом в раствор.

Этот темно-бурый осадок и представляет собой ни что иное, как моноамминосоединение $[CoNH_3ClDDH_2]$.

Для того чтобы получить его в качестве единственного продукта реакции, очевидно, необходимо устранить из круга взаимодействующих веществ образующийся из пурпуреосоли аммиак, что и достигается прибавлением уксусной кислоты.

Наиболее благоприятные результаты получаются при соблюдении следующих условий. 4 г диметилглиоксима, 5 г пурпуреохлорида и 15 г уксуснокислого аммония нагреваются в эрленмейеровской колбе на водяной

[97] См. сноску [95] на с. 89.

бане при постоянном взбалтывании, с 40 см^3 воды и 1 см^3 уксусной кислоты. Минут через 10 прибавляется еще 1 см^3 уксусной кислоты, и нагревание продолжается до исчезновения почти всего диоксима (в общем около 20 мин.); затем по охлаждении продукта реакции образовавшиеся кристаллы отсасываются и промываются небольшим количеством холодной воды. Маточный раствор, сгущенный на водяной бане, дает еще довольно значительное количество кристаллов.

Обе порции кристаллов соединяют вместе и кипятят в течение нескольких минут с 20—30 см^3 95%-ного алкоголя для удаления следов непрореагировавшего диоксима. Полученный таким образом продукт является почти совершенно чистым. Выход 4.5—4.8 г.

Для анализа вещество было еще перекристаллизовано из горячей воды и высушено в пустоте над серной кислотой.

0.1798 г	вещества дали	0.0816 г $CoSO_4$
0.2036 г	» »	0.0916 г $CoSO_4$
0.2558 г	» »	0.1064 г AgCl
0.1517 г	» »	27.7 см^3 влажного азота при 17° и 728 мм
0.2768 г	» »	при отгонке со щелочью количество аммиака, отвечающее 0.0395 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $(C_8H_{17}N_5O_4Cl)Co$, %
Co	17.26; 17.11	17.26
Cl	10.28	10.37
N	20.29	20.54
N (аммиачн.)	4.08	4.11

Моноамминосоединение кристаллизуется в виде прекрасных блестящих призм буро-коричневого цвета; оно трудно растворимо в холодной воде, несколько легче в горячей; небольшие количества его растворяются также в алкоголе, особенно в разведенном; по степени устойчивости и по отношению к таким реагентам, как кислоты и щелочи, сероводород и пр., оно приближается к солям диамминового основания.

Но весьма важное и характерное *отличие* между соединениями $[CoNH_3ClDDH_2]$ и $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ заключается в той существенно *различной функции, которую имеет в них атом галоида.* Мы видели, что в хлориде диамминового основания хлор является легкоподвижным, ионизированным; в водных растворах он легко вступает в реакции солевого обмена: с ляписом дает осадок хлористого серебра, с $Hg_2(NO_3)_2$ — осадок каломели и пр. В противоположность этому моноамминосоединение $[CoNH_3ClDDH_2]$ на холоду в течение долгого времени вовсе не реагирует с ляписом, и только при нагревании постепенно начинается выпадение хлористого серебра. Аналогичным образом ведет себя и закисная азотнортутная соль.

Соответственно неодинаковой химической функции хлора в этих соединениях существенно различным является и отношение их к крепкой серной кислоте. Облитый этой последней хлорид $[Co2NH_3DDH_2]Cl$ немедленно с шипением выделяет хлористый водород. Наоборот, моноамминосоединение в H_2SO_4 растворяется без выделения газа с красивым

красно-розовым цветом, и только при нагревании наступает реакция, сопровождающаяся полным разложением вещества и освобождением HCl.

Такому характеру хлора в моноамминосоединении вполне отвечают и те результаты, которые были получены при определении электропроводности этого последнего ($t=25°$):

v	μ
1000	0.36
2000	0.48

Таким образом, вещество является практически неэлектролитом.

При действии аммиака в водном растворе моноамминосоединение $[CoNH_3ClD_2H_2]$ переходит в хлорид диамминового основания $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$. Реакция, совершающаяся при этом, сводится к фиксации частицей моносоединения 1 молекулы аммиака и к переходу хлора в ионизированное состояние:



$$[CoNH_3ClD_2H_2] + NH_3 \rightarrow [Co2NH_3D_2H_2]Cl.$$

Почти количественно превращение это протекает при соблюдении следующих условий: 2 г соединения $[CoNH_3ClD_2H_2]$ нагревают с 6 г уксусноаммиачной соли и 15 см^3 воды сначала на водяной бане, потом до кипения на голом огне, постепенно прибавляя к жидкости 10%-ный аммиак (в общем 20—25 см^3). После $1—1^1/_2$-часового нагревания раствор сгущают до 15 см^3 и кристаллизуют; маточный раствор дает при дальнейшем сгущении новую порцию кристаллов. Выход почти чистого хлорида (промытого спиртом и воздушно-сухого) 1.6 г.

Перекристаллизованное из горячей воды вещество и по внешнему виду кристаллов, и по своему отношению к реагентам (хлор легко подвижен, с KI, $NaNO_3$, $KClO_3$ и пр. — характерные осадки) представляется тождественным с хлоридом $[Co2NH_3D_2H_2]Cl \cdot 5H_2O$, что и было подтверждено анализом.

Для этой цели свежеперекристаллизованное вещество было отжато между листами пропускной бумаги.

0.2155 г вещества после сушки при 100° до постоянного веса потеряли 0.0429 г H_2O
0.4576 г » при отгонке со щелочью дали количество NH_3, отвечающее 0.1004 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_6O_4CoCl \cdot 5H_2O$, %
H_2O	19.91	20.07
N (аммиачн.) . . .	6.28	6.26

Кобальтиамминнитритодиметилглиоксимин $[CoNH_3NO_2DDH_2]$

Соединение это получается совершенно подобно тому, как и предыдущее: из диметилглиоксима и ксанто- (или изоксанто-) соли $[Co5NH_3(NO_2)]Cl_2$.

3 г изоксантохлорида, полученного по Иергенсену, 2.5 г диоксима и 10 г уксуснокислого аммония кипятятся с 60 см^3 воды до исчезновения всего диоксима. Во время нагревания выпадает крупнокристаллический желтовато-бурый осадок, количество которого еще увеличивается при охлаждении.

Отделенный фильтрованием и промытый сначала водой, потом алкоголем продукт является уже достаточно чистым нитритосоединением, отвечающим составу [$CoNH_3NO_2DDH_2$]. Реакция образования его может быть выражена таким уравнением:



$$[Co5NH_3(NO_2)]Cl_2 + 2DH_2 = [CoNH_3NO_2DDH_2] + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

Для анализа был взят препарат, перекристаллизованный из горячей воды. При нагревании до 100°, а также в эксикаторе вещество не обнаруживает заметной потери в весе.

0.1485 г вещества дали 0.0650 г $CoSO_4$
0.1254 г » » 27.3 см^3 влажного азота при 20° и 730 мм
0.2370 г » » при отгонке со щелочью 0.0986 г аммиачного (легко отщепляемого) азота

	Получено, %	Требуется для $(C_8H_{17}N_6O_6)Co$, %
Co	16.65	16.74
N	23.90	23.91
N (аммиачн.)	3.99	4.15

Нитритоглиоксимин представляет собой кристаллическое тело желтовато-бурого цвета, выделяющееся из горячих насыщенных водных растворов в виде маленьких, но прекрасно образованных кристалликов, имеющих вид характерных, довольно коротких призмочек. Вещество труднорастворимо в холодной воде, несколько легче в горячей и почти нерастворимо в спирте. В физико-химическом отношении оно является неэлектролитом, ибо почти не проводит тока, как это видно из следующих результатов измерения, произведенного при 25°:

v	μ
2000	0.50

Нитритная группа, следовательно, не ионизирована. Этот вывод подтверждается и химическими реакциями соединения [$CoNH_3NO_2DDH_2$]. В противоположность нитриту [$Co2NH_3DDH_2$]NO_2 оно не выделяет иона с подкисленным раствором иодистого калия.

Кобальтидиоксимины, производные от замещенных аммиаков

В солях комплексного основания [$Co2NH_3DDH_2$]X аммиак может быть замещен целым рядом органических аминов. При этом получаются соединения [$Co2aDDH_2$]X, не только аналогичные по составу, но и весьма близкие к своему прототипу по свойствам и превращениям.

До сих пор в этом ряду получены производные двух первичных аминов: метиламина и этиламина — и одного третичного — пиридина, причем ближе изучены только два последних. Для метиламинового соединения пока только, на основании предварительных анализов, установлена принадлежность к ряду $[Co2aDDH_2]X$.

Производные этиламина

Хлористая соль



$[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]Cl$

Для получения этой соли 4 г чистого хлористого кобальта растворяют в 15—20 см^3 воды и к профильтрованному раствору прибавляют 4 г диметилглиоксима и 22 см^3 33%-ного водного раствора этиламина; затем в течение нескольких часов пропускают энергичный ток воздуха, причем весь диоксим переходит в раствор; полученную темно-бурую жидкость выпаривают до небольшого объема и отфильтровывают выпавшие при охлаждении кристаллы. Выход сырого хлорида (почти чистого) составляет немного более половины от взятого в реакцию диоксима. Для дальнейшей очистки вещество следует перекристаллизовать из горячей воды, в которой оно, впрочем, весьма легко растворимо.

Анализ препарата, отжатого между листами пропускной бумаги, дал следующие результаты:

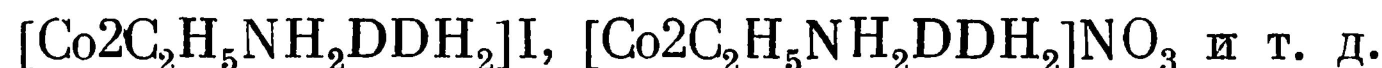
0.1688 г вещества дали 0.0638 г $CoSO_4$
0.2000 г » » при отгонке едким кали в титрованную серную кислоту количество амина, отвечающее 0.04876 г H_2SO_4
Вещество не изменяется в весе при продолжительном нагревании до 100°.

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{28}N_6O_4CoCl$, %
Co	14.38	14.22
N (амин.) . .	6.98	6.77

Определение электропроводности при 25° дало такие результаты:

V	500	1000	2000
μ	94.9	97.2	99.8

Хлорид кристаллизуется в мелких призмочках или пластинках буровато-желтого цвета; легко растворим в воде, особенно в горячей; с KI, KNO_3, $NaClO_3$ дает труднорастворимые кристаллические осадки соответствующих солей:



$[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]I$, $[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]NO_3$ и т. д.

Эти реакции в связи с вышеприведенными цифрами электропроводности в достаточной мере убедительно доказывают, что в хлориде $[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]Cl$ и в происходящих из него солях, часть которых описана ниже, содержится общий комплексный ион $[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]$.

При действии на водный раствор хлорида влажной окиси серебра

получается свободное основание $[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]OH$, обладающее свойствами сильной щелочи, притягивающее CO_2 из воздуха, окрашивающее фенолфталеин в красный цвет и осаждающее из растворов солей тяжелых металлов гидраты соответствующих окисей. С кислотами основание дает соли типа $[Co2C_2H_5NH_2D_2H_2]X$.

Иодистая соль



$[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]I$

Получается при осаждении хлорида избытком иодистого калия. Отфильтрованный осадок промывается небольшим количеством холодной воды и кристаллизуется из горячего 30—40%-ного спирта.

Маленькие золотисто-желтые иголочки, трудно растворимые в воде, особенно в холодной. Анализ дал такие результаты:

0.1834 г вещества не изменились в весе после продолжительного нагревания до 100° и дали 0.0566 г $CoSO_4$
0.1542 г » дали 23 см³ влажного азота при 19° и 740 мм
0.2203 г » » при отгонке со щелочью 0.01252 г легко отщепляемого (аминного) азота

	Получено, %	Требуется для $C_{12}H_{28}N_6O_4CoI$, %
Co	11.74	11.65
N	16.69	16.64
N (аминн.) . .	5.68	5.55

Азотнокислая соль



$[Co2C_2H_5NH_2DDH_2]NO_3$

Получается, подобно предыдущей, из крепкого раствора хлорида и чилийской селитры. Анализ перекристаллизованного и высушенного в эксикаторе препарата дал такие результаты:

0.1376 г вещества дали 0.0476 г $CoSO_4$
0.1524 г » » 30.2 см³ влажного азота при 20° и 742 мм

	Получено, %	Требуется для $[C_{12}H_{28}N_7O_7]Co$, %
Co	13.16	13.36
N	22.12	22.26

Измерение электропроводности (при 25°) дало цифры, соответствующие электролиту, диссоциирующему на 2 иона:

V	500	1000	2000
μ	88.8	96.8	100.7

Производные пиридина

Водные и алкогольные растворы кобальтовых солей в присутствии пиридина и α-диоксимов поглощают кислород воздуха, причем кобальт становится трехатомным и образуются, смотря по условиям реакции,

различные комплексные соединения, содержащие одновременно пиридин и элементы диоксима.

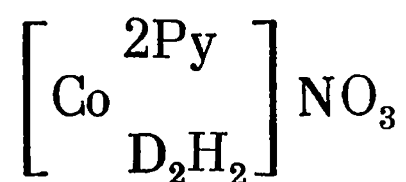
Из всех сюда относящихся соединений мы здесь опишем только один ряд, по своему составу вполне соответствующий диаминовому типу $[Co2aD_2H_2]X$.

Соединения, относящиеся к этому ряду, подобно описанным выше, представляют собой соли основания $[Co2PyD_2H_2]$ (OH), например $[Co2PyD_2H_2]Cl$, $[Co2PyD_2H_2]NO_3$ и пр. Для получения этих соединений удобнее всего исходить из кристаллического хлористого кобальта.

1 ч. этого последнего растворялась в избытке (около 10—15 ч. по весу) 50%-ного спирта, затем прибавлялся измельченный диметилглиоксим (1 ч.) и избыток (2—3 ч.) пиридина, и в течение нескольких часов через эту смесь пропускалась струя воздуха, причем постепенно весь диоксим переходит в раствор темно-бурым цветом.

Продуктом происходящей при этом реакции является хлорид $[Co2PyD_2H_2]Cl$. Обыкновенно значительная часть этого хлорида выделяется по окончании окисления в виде кристаллического осадка. Испаряя маточный раствор и осаждая его смесью спирта с эфиром, можно добыть остальную часть продукта. Собранные на фильтре и промытые спиртом и эфиром кристаллы удобнее всего переработать затем на свободное основание. Для этой цели сырой хлорид растворяют в воде и осаждают при слабом нагревании небольшим избытком едкого кали (или натра). Основание выпадает при этом в виде темно-бурого кристаллического порошка, весьма мало растворимого в воде. Промытое водой, спиртом и эфиром, оно является совершенно чистым. Состав его, как показали анализы, произведенные студентом А. Н. Постниковым,[98] соответствует формуле $[Co2PyD_2H]$; другими словами, на это соединение можно смотреть, как на свободное основание $[Co2PyD_2H_2]OH$, потерявшее 1 молекулу воды. В кислотах вещество это легко растворяется и дает соли типа $[Co2PyD_2H_2]X$. Мы ограничимся здесь описанием только одной из таких солей, именно нитрата.

Азотнокислая соль



$$\left[Co\begin{matrix}2Py\\ \\ D_2H_2\end{matrix}\right]NO_3$$

Получается растворением основания $[Co2PyD_2H]$ в возможно меньшем количестве слабой азотной кислоты; при этом темно-бурые кристаллики основания бледнеют и резко меняют свой внешний вид, обращаясь в агрегат микроскопических листочков.

[98] Более подробное изучение этого основания и некоторых его производных, представляющих большой теоретический интерес, продолжается в нашей лаборатории и будет опубликовано в отдельной статье. (Результаты подробного исследования этого основания и его производных были опубликованы Л. А. Чугаевым (ЖРФХО, 1910, 42, 1466), см. с. 220 наст. изд. — *Прим. ред.*).

Для очистки нитрат был два раза перекристаллизован из горячей воды, в которой он легко растворим. Отжатое между листами пропускной бумаги вещество оказалось безводным. Анализ его дал такие результаты:

0.1622 г вещества дали 0.0514 г $CoSO_4$
0.1205 г » » 0.1881 г CO_2 и 0.0532 г H_2O
0.1465 г » » 25.1 см^3 влажного азота при 23° и 756 мм

	Получено %,	Требуется для $C_{18}H_{24}N_7O_7Co$, %
Co . . .	11.56	11.58
C	42.58	42.40
H	4.94	4.75
N	19.21	19.29

Определение молекулярного веса по криоскопическому методу Рауля в водном растворе дало такие результаты:

$$C=1.187;\ \Delta=0.093;$$
$$M_{\text{найд}}=238.7;\ M_{\text{выч}}=509.5;\ i=2.13$$

Определение электропроводности при 25°:

V	μ
1000	91.4
2000	92.7

Эти цифры характеризуют нитрат $[Co2PyD_2H_2]NO_3$ как двухионный электролит и ставят его в параллель с описанными выше солями аналогичного состава: $[Co2NH_3D_2H_2]X$, $[Co2C_2H_5NH_2D_2H_2]X$ и пр.

При медленном охлаждении горячих водных растворов нитрат кристаллизуется в виде маленьких шестиугольных табличек буроватого цвета с характерным перламутровым блеском; он довольно легко растворим в воде, особенно в горячей, трудно растворим в спирту и почти совсем нерастворим в эфире.

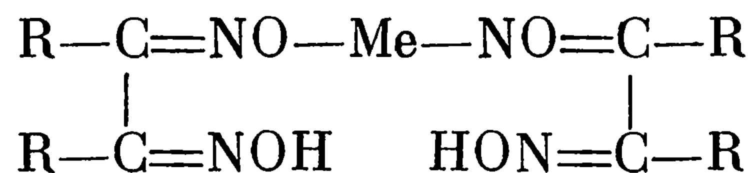
Водные растворы его с некоторыми солями, например с KSCN, KI и пр., дают труднорастворимые соли $[Co2PyD_2H_2]X$.

Особенно характерным является действие едких щелочей, а также аммиака и органических аминов, которые медленно на холоду, быстрее при нагревании осаждают комплексное соединение $[Co2PyD_2H]$ в виде характерного тяжелого кристаллического порошка, темно-бурого цвета.

Химическая функция и строение диоксиминов

Все рассмотренные нами металлические соединения α-диоксимов содержат на 1 атом металла 2 молекулы диоксима. Такой состав их на первый взгляд как бы указывает на то, что из каждой молекулы оксима только одна оксимидная группа принимает участие в образовании металлического

соединения, обменивая свой водород на единицу валентности двухатомного металла. Строение наших соединений могло бы быть, следовательно, проще всего представлено следующей схемой:



которая, конечно, вполне укладывается в рамки обыкновенных структурнохимических представлений.

При таком допущении, однако, целый ряд типичных особенностей, свойственных диоксиминам, не получает сколько-нибудь рационального объяснения.

Существуют весьма веские доводы в пользу того, что оксимидные остатки, хотя и не заместившие своего водорода на металл, все же принимают участие в образовании сложной частицы, по всей вероятности, с помощью особых комплексных или дополнительных средств. Что это именно так, можно заключить, между прочим, из отношения глиоксиминов никеля, платины и др. к типичным реагентам на гидроксил, и в частности на оксимидную группу. Опыты, поставленные с фенилизоцианатом, показали, что ни при долгом стоянии, ни при нагревании до 100° с этим реагентом глиоксимины вышеупомянутых металлов не претерпевают каких-либо изменений. Между тем вещества, содержащие свободные NOH-группы, весьма легко вступают в реакцию с изоцианатом (Гольдшмидт) и образуют соответственный продукт присоединения (замещенную мочевину). Из этих опытов следует, что оксимидные остатки не существуют в молекуле глиоксиминов в свободном состоянии, как таковые, что, наоборот, они принимают непосредственное участие в образовании комплексной частицы.

В пользу того, что диоксимины суть соединения комплексные, говорит, кроме того, их своеобразный характер и то совершенно особенное положение, которое они занимают среди металлических производных прочих оксимов. Мы видели, в самом деле, что диоксимины, соответствующие α-диоксимам, отличаются от соответствующих соединений других оксимов значительной степенью устойчивости, аномальной окраской и целым рядом других характерных особенностей.

Далее, только определенные металлы VIII группы, и именно те, для которых способность к образованию комплексных соединений вообще является особенно резко выраженной, дают и типичные глиоксимины. Металлы других групп, если и дают с α-диоксимами соответствующие производные, то последние почти всегда столь же мало характерны и устойчивы, как это имеет место и для любого монооксима.

Наиболее определенные данные касательно строения диоксиминов вытекают из сопоставления некоторых представителей этого класса тел с другими, несомненно комплексными, соединениями, главным образом с аммиачными производными кобальта и платины.

На предыдущих страницах описан ряд комплексных кобальтиаков, строение которых отвечает общей формуле $[Co2aDDH_2]X$. Мы видели, что все соединения этого типа являются производными комплексного катиона $[Co2aDDH_2]$, дающего с различными кислотными радикалами ($X=Cl, I, NO_3$, SCN и пр.) ряд характерных солей, а в комбинации с гидроксильным ионом — свободное одноэквивалентное основание.

Этот новый ряд кобальтиаков во многих отношениях весьма близко напоминает давно известные комплексные аммиакаты трехатомного кобальта как по условиям своего образования, так и по своим превращениям.

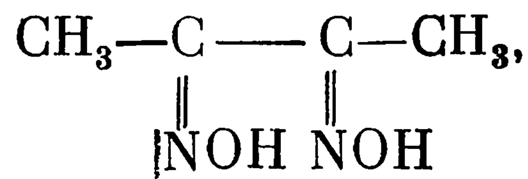
Классический способ получения кобальтовоаммиачных соединений, который и привел в свое время к их открытию Фреми, Гиббса, Розе и других, способ, основанный на самоокислении [99] аммиачного раствора кобальтовых солей, оказался вполне применимым и для получения всех изученных нами соединений типа $[Co2aD_2H_2]X$.

С другой стороны, диоксиминокобальтиаки могли быть получены и непосредственно из типичных аммиачнокобальтовых соединений, например из розео-, пурпурео- и лутеосолей, путем вытеснения части аммиака и замещения его остатком DDH_2. Этой реакцией непосредственно устанавливается как принадлежность комплексных диоксиминов типа $[Co2aDDH_2]X$ к производным трехатомного кобальта, так и существование генетической связи между этими соединениями и рядом типичных кобальтиаков.

Подвергая ближайшему рассмотрению состав частицы диоксиминокобальтиаковых солей и их химические превращения, мы видим, что соединения эти непосредственно примыкают к таким производным тетраамминового ряда, как например $[Co4NH_3X_2]X$, $[Co2EnX_2]X$ и пр.

На это указывает сходственный в обоих рядах состав комплексного катиона, его моновалентность, установленная многочисленными реакциями обменного разложения, аналогичные криоскопические данные и результаты, полученные при определении молекулярной электропроводности.

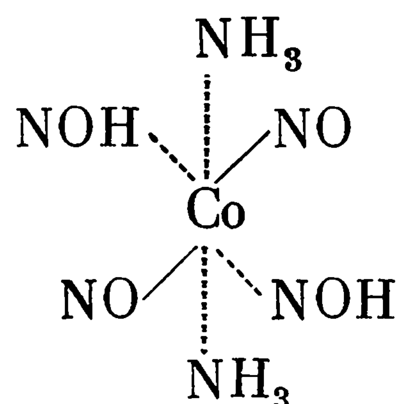
Если мы сравним аммиачное производное $[Co2NH_3DDH_2]X$ с каким-нибудь соединением тетрамминового ряда, например с флавосолью $[Co4NH_3(NO_2)_2]X$, то взаимное соответствие отдельных компонентов, входящих в состав того и другого катиона, станет очевидным. Не может подлежать сомнению, что остаток DDH_2 (или D_2H_2) замещает одновременно две молекулы аммиака и две нитритные группы. При этом, очевидно, роли распределяются следующим образом. Из четырех оксимидных групп, входящих в состав двух молекул диоксима



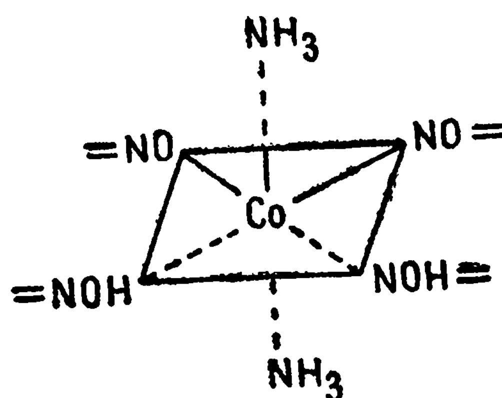
[99] Имеется в виду окисление кобальта (II) в кобальт (III) кислородом воздуха. — *Прим. ред.*

одна пара (какая, оставим пока этот вопрос открытым) обменивает свои водороды на металл, насыщая две единицы сродства этого последнего. Эти две группы, очевидно, заступают место двух нитритных остатков флавосоли.

Что касается до двух других оксимидных групп, водород которых не подвергается замещению, то очевидно, что они становятся на место двух молекул аммиака флавосоли:



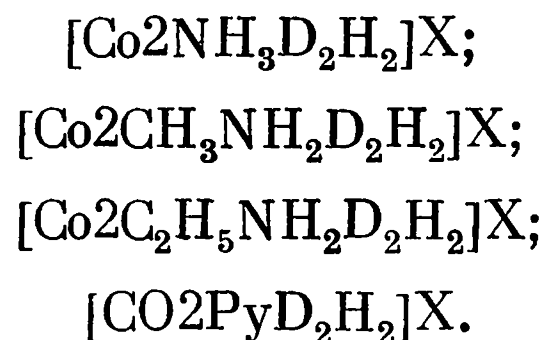
С помощью октаэдрической схемы Вернера эти отношения могут быть еще нагляднее представлены следующим образом:



Итак, одно и то же соединение — диметилглиоксим, принимая участие в построении комплексной частицы, одновременно выполняет двойственную функцию: кислотную и основную. Притом, что особенно важно для суждения о конституции диоксимов, если обе группы (NO) связаны с атомами кобальта (обычными единицами сродства), то и группы NOH никоим образом не могут быть почитаемы свободными. Допуская гипотезу Вернера, мы должны принять, что эти группы связаны с атомом металла при помощи особых дополнительных связей, и, во всяком случае, они должны быть связаны с другими компонентами комплексной молекулы таким же образом, как частицы аммиака в флавосолях и в других соединениях тетрамминового ряда.

Переводя только что сказанное на язык координационной теории Вернера, мы должны прийти к заключению, что в соединениях $[Co2NH_3DDH_2]X$ и в аналогичных им двойная группа DDH_2 занимает 4 координационных места, так что каждому остатку NO и NOH соответствует единица координационной емкости. Такое допущение находится в полном согласии с предположением А. Вер-

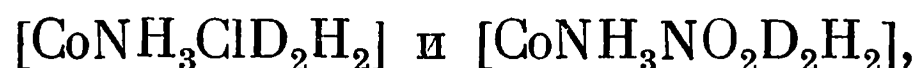
нера относительно числа координационных мест, соответствующих двухатомным радикалам. Координационные формулы исследованных нами диоксиминокобальтиаков представятся, таким образом, в следующем виде:



$$[Co2NH_3D_2H_2]X;$$
$$[Co2CH_3NH_2D_2H_2]X;$$
$$[Co2C_2H_5NH_2D_2H_2]X;$$
$$[CO2PyD_2H_2]X.$$

Весьма любопытное подтверждение только что высказанного взгляда на строение диоксиминокобальтиаков, содержащих две молекулы основного характера в комплексной частице, мы находим в свойствах и превращениях описанных нами моноаминокобальтиаков типа $[CoaD_2H_2X]$.

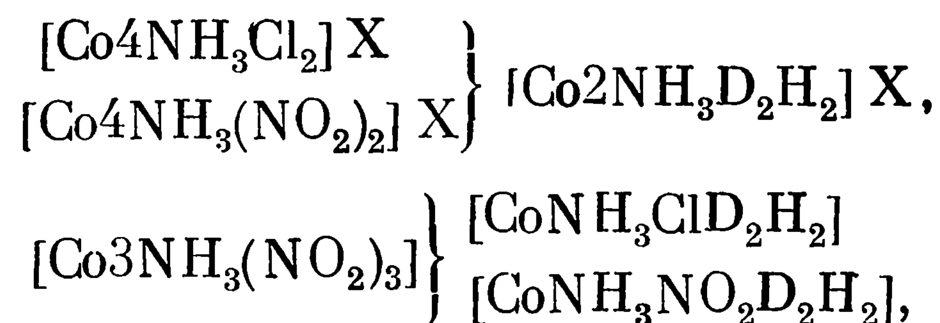
Оба соединения, принадлежащие к этому типу:



$$[CoNH_3ClD_2H_2] \text{ и } [CoNH_3NO_2D_2H_2],$$

как мы видели, являются неэлектролитами; кислотные остатки в них не ионизированы, не способны к солевому обмену.

Такой характер этих соединений как нельзя лучше объясняется при сделанном нами допущении относительно двойственной функции оксимидных групп в остатке D_2H_2. Если соединения типа $[Co2aD_2H_2]X$ отвечают тетрамминовым солям $[Co4NH_3X_2]X$, то соединения $[CoaD_2H_2X]$ отвечают кобальтиакам триамминового ряда, например $[Co(NO_2)_33NH_3]$, которые, как известно, также принадлежат к числу неэлектролитов. Совершенно в духе теории Вернера получается, таким образом, параллелизм, наглядно выраженный в следующем сопоставлении:



$$\left.\begin{matrix}[Co4NH_3Cl_2]X \\ [Co4NH_3(NO_2)_2]X\end{matrix}\right\} [Co2NH_3D_2H_2]X,$$

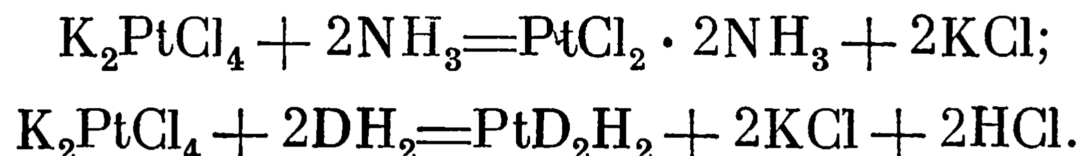
$$[Co3NH_3(NO_2)_3]\left\{\begin{matrix}[CoNH_3ClD_2H_2] \\ [CoNH_3NO_2D_2H_2],\end{matrix}\right.$$

из которого эквивалентность атомной группы D_2H_2 с комплексами $2NH_3Cl_2$ и $2NH_3(NO_2)_2$ вытекает с полной очевидностью.

То, что было нами сказано о строении комплексных диоксиминокобальтиаков, mutatis mutandis относится и ко всем остальным диоксиминам, с тою только разницею, что здесь, за исключением платиновых и отчасти палладиевых соединений, аналогия с соответствующими аммиакатами проявляется далеко не с той степенью очевидности, как для соединения трехатомного кобальта.

Для диоксиминов ряда закиси платины возможно проведение довольно близкой аналогии с соединениями типа $[Pt2aX_2]$.

С соединениями этого последнего типа (солями Пейроне, II основания Рейзе и пр.) диоксимины сближаются прежде всего условиями образования, которые являются общими в обоих случаях, например



$$K_2PtCl_4 + 2NH_3 = PtCl_2 \cdot 2NH_3 + 2KCl;$$
$$K_2PtCl_4 + 2DH_2 = PtD_2H_2 + 2KCl + 2HCl.$$

С другой стороны, соединения типа $Pt2aX_2$ обнаруживают более или менее ясную тенденцию к переходу в диоксимины при действии на них α-диоксимов:



$$Pt2aX_2 + 2DH_2 = PtD_2H_2 + 2aHX.$$

Если к сказанному прибавить, что платодиоксимины, подобно телам ряда $Pt2aX_2$, являются практически неэлектролитами и что они под влиянием галоидов (брома) способны переходить в соединения типа $PtD_2H_2X_2$, подобные солям Жерара и Клеве ($Pt2NH_3X_4$), то взаимное отношение между диоксиминами и аммиакатами платины выступят с достаточной очевидностью и параллель с только что рассмотренными соединениями кобальта получится полная.

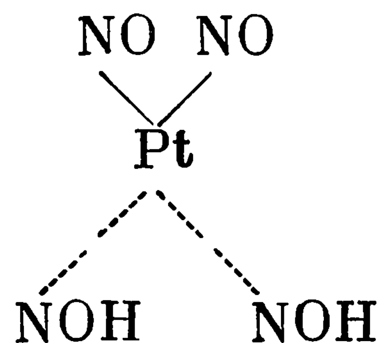
Сопоставляя тот или другой платодиоксимин хотя бы с солью Пейроне



$$PtDDH_2 \quad PtCl_2 \cdot 2NH_3,$$

мы увидим, что двухэквивалентный остаток D замещает два атома хлора, между тем как группа DH_2 должна будет играть роль $2NH_3$.

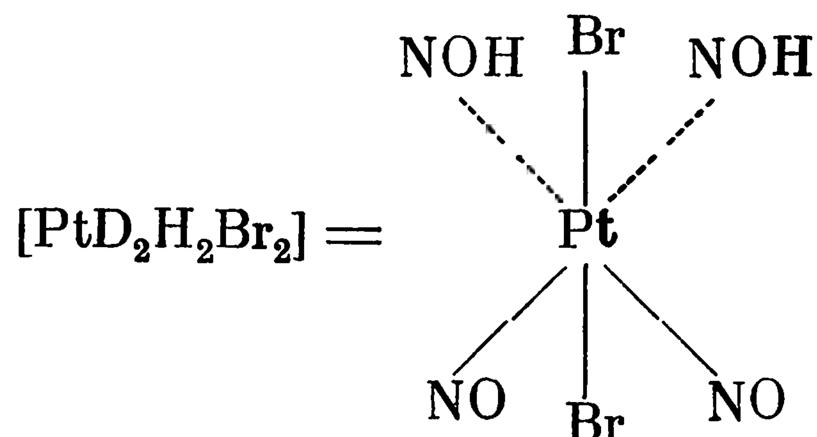
Функция четырех оксимидных групп распределится совершенно по тому же плану, как и в разобранном нами случае кобальта: две группы NO насытят обе единицы валентности атома платины, а для двух NOH-групп придется допустить такую же связь с платиной, как для аммиака в $Pt2NH_3Cl$:



При выводе координационных формул диоксиминов $[PtD_2H_2]$, очевидно, приходится считаться с теми же основаниями, какие были приняты нами для формулировки диоксиминокобальтиаков. Только координационное число, как и вообще для соединений двухатомной платины, необходимо принять 4, а не 6. Электрохимическая природа (отсутствие ионизации) платодиоксиминов станет в таком случае понятной без дальнейших пояснений.

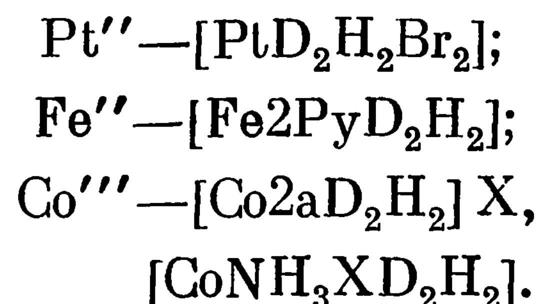
Точно так же, оставаясь на почве координационной теории, легко будет объяснить себе и переход от платодиоксиминов к соответствующим бромо-

производным, отвечающим четырехатомной платине, как это видно из следующих схем:



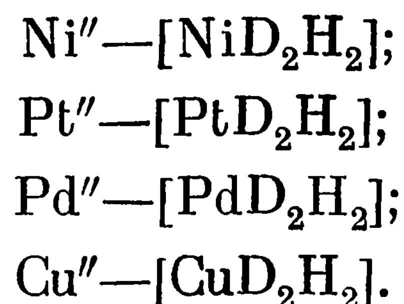
Распространяя предыдущие рассуждения на диоксимины, отвечающие другим металлам, мы получим аналогичные результаты. Для того чтобы не повторяться, мы ограничимся только сопоставлением координационных формул для этих соединений, сравнив их для наглядности с теми, строение которых уже было выяснено нами выше.[100]

I. Координационное число равно 6.



Pt''—$[PtD_2H_2Br_2]$;
Fe''—$[Fe2PyD_2H_2]$;
Co'''—$[Co2aD_2H_2]X$,
$[CoNH_3XD_2H_2]$.

II. Координационное число равно 4.



Ni''—$[NiD_2H_2]$;
Pt''—$[PtD_2H_2]$;
Pd''—$[PdD_2H_2]$;
Cu''—$[CuD_2H_2]$.

Выяснение химической функции тех атомных групп, которые принимают деятельное участие в образовании комплексной молекулы глиоксиминов, и вывод координационных формул для этих последних, составляют наиболее положительную часть тех теоретических обобщений, которые могут быть сделаны на основании экспериментальных данных, изложенных на предыдущих страницах.

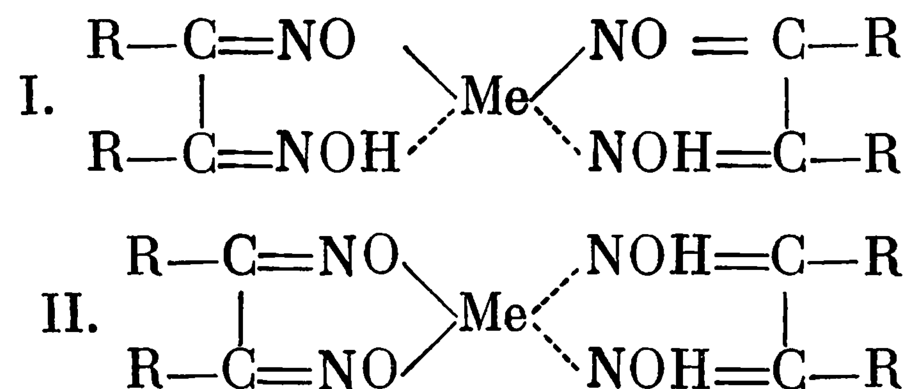
Гораздо более трудной является дальнейшая задача, представляющаяся нашему вниманию, именно более определенное выяснение химического строения глиоксиминовой частицы.

Для полного и всестороннего разрешения этого вопроса у нас недостает данных. Тем не менее мы попытаемся осветить его, насколько позволит запас фактического материала, имеющийся в нашем распоряжении.

---

[100] В нижеприведенных формулах штрихи (″и‴) обозначают валентность (степень окисления) элементов. — *Прим. ред.*

Допуская вместе с Вернером, что каждая атомная группа, занимающая определенное координационное место, должна быть непосредственно связана с центральным атомом комплексной частицы, мы, очевидно, должны предвидеть для строения любого простейшего диоксимина $MeDDH_2$ две возможности:



В основе обеих этих формул лежит одна общая и чрезвычайно характерная черта: наличность циклической связи. Логическая неизбежность такого допущения вытекает из только что выясненной нами двойственной роли, которую играют оксимидные остатки, входящие в состав комплексной частицы, с одной стороны, и из самого существа координационной теории, с другой.

Действительно, нет возможности дать структурное выражение той мысли, что 4 группы глиоксимина: 2NO и 2NOH, находятся в непосредственной связи с центральным атомом металла, иначе как допустив при этом образование кольца.

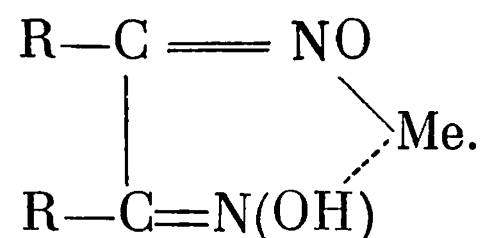
Есть еще и другое, правда только косвенное, доказательство, которое может быть приведено в пользу циклического характера глиоксиминов.

Нами уже было указано, что α-диоксимам принадлежит совершенно исключительное место в ряду других диоксимов по отношению к способности образовать типичные комплексные соединения, обладающие значительной степенью устойчивости.

β-Диоксимы хотя и дают комплексные соединения, но гораздо менее характерные и устойчивые по сравнению с α-диоксиминами и притом построенные по существенно иному типу.[101]

γ-Диоксимы по способности давать металлические производные ничем существенно не отличаются от монооксимов.

Очевидно, необходимым условием для образования диоксимина является не только наличность двух NOH-групп в частице, но и вполне определенное их расположение, и притом такое, которое, по-видимому, дает возможность для образования пяти-[102] или шестичленного кольца, например



[101] Исследование этих соединений, еще не законченное, продолжается в нашей лаборатории.

[102] При этом предполагается, что металл во всех диоксиминах непосредственно связан с азотом диоксима (см. ниже).

Но мы уже знаем из предыдущей главы, что в целом ряде случаев замыкание таких именно колец дает начало наиболее устойчивым и характерным комплексным частицам. Наоборот, в соответствующих случаях образование комплексов, содержащих семи- и восьмичленные циклы, не имеет места.

Итак, мы приходим к весьма вероятному взгляду на диоксимины как на соединения циклического характера. В этом отношении глиоксимины представляют несомненную аналогию с никелевыми соединениями этилендиамина и других 1,2-диаминов, о которых была речь в предыдущей главе.

Если, таким образом, оправдывается общая мысль, положенная нами в основу двух схем, долженствующих, по нашему мнению, изображать строение глиоксиминового комплекса D_2H_2Me, то является дальнейший вопрос, которой из этих двух формул

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} R{-}C{=}NO \\ R{-}C{=}NOH \end{array} \!\!\!\!\begin{array}{c}\diagdown \\ \diagup\end{array}\!\! Me \!\!\begin{array}{c}\diagup \\ \diagdown\end{array}\!\!\!\! \begin{array}{l} NO = C{-}R \\ \qquad\;\; | \\ NOH{=}C{-}R \end{array}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} R{-}C{=}NO \\ \quad\; | \\ R{-}C{=}NO \end{array} \!\!\!\!\begin{array}{c}\diagdown \\ \diagup\end{array}\!\! Me \!\!\begin{array}{c}\diagup \\ \diagdown\end{array}\!\!\!\! \begin{array}{l} NOH{=}C{-}R \\ \qquad\;\; | \\ NOH{=}C{-}R \end{array}$$

следует отдать предпочтение.[103]

Разница между ними сводится к тому, что во второй из них оба водорода, замещаемые металлом при образовании глиоксима, принадлежат одной и той же частице оксима, между тем как в первой они заимствуются из двух различных частиц.

С уверенностью ответить на вопрос, какая формула ближе к истине, в настоящее время едва ли представляется возможным. Некоторые доводы говорят, однако, скорее в пользу первой схемы.

Один из таких доводов, наиболее убедительный, заключается в следующем: мы видели, что две молекулы диоксима, образующие комплекс

---

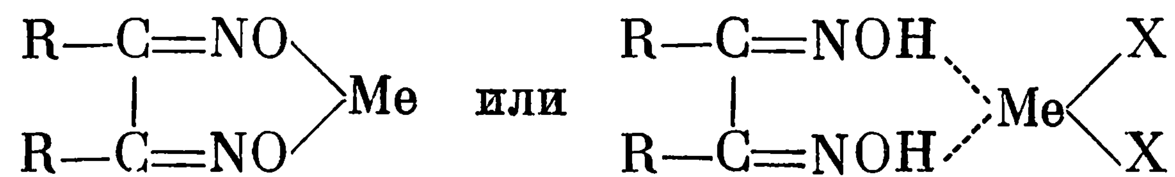
[103] В настоящее время считается общепринятым следующее строение диметилглиоксимина никеля:

$$\begin{array}{ccccccccc}
 & & & & H & & & & \\
 & & & \swarrow & & \searrow & & & \\
 & & O & & & & O & & \\
 & & | & & & & | & & \\
CH_3{-}C & = & N & & & & N & = & C{-}CH_3 \\
| & & & \diagdown & & \diagup & & & | \\
 & & & & Ni & & & & \\
| & & & \diagup & & \diagdown & & & | \\
CH_3{-}C & = & N & & & & N & = & C{-}CH_3 \\
 & & | & & & & | & & \\
 & & O & & & & O & & \\
 & & & \searrow & & \swarrow & & & \\
 & & & & H & & & &
\end{array}$$

Существенное значение в образовании и стабилизации этого соединения имеют водородные связи. Таким образом, кроме двух пятичленных циклов, этот комплекс содержит еще два дополнительных шестичленных цикла. — *Прим. ред.*

D_2H_2, входящий неизбежно во все даже наиболее сложные по своему составу глиоксимины, являются как бы неразлучными.

Соединения, в которых 1 молекула диоксима была бы связана с одним атомом металла, например



до сих пор не могли быть получены, несмотря на ряд сделанных в этом направлении попыток. Между тем существование подобных соединений представлялось бы вполне возможным и даже вероятным, если бы строение глиоксиминов соответствовало бы схеме II. В этом случае можно было бы ожидать, что с помощью известных приемов удастся отделить комплекс DMe, образованный одной частицей диоксима, от присоединенной к нему другой частицы этого последнего. Но ничего подобного пока осуществить не удавалось. Окончательное выяснение этого вопроса может быть сделано только после дальнейших экспериментальных исследований, которые продолжаются в нашей лаборатории.

Наконец, в вопросе о строении и химической функции диоксиминов есть и еще одна сторона, до сих пор нами почти не затронутая: остается невыясненным способ связи оксимидных групп с центральным металлическим атомом. Очевидно, что эта связь могла бы быть осуществлена двояким образом: или непосредственно через азот или косвенно, через посредство кислорода.

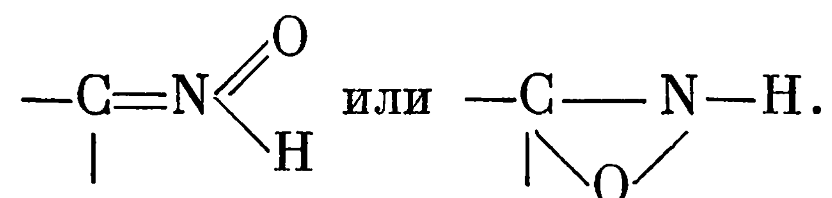
Без сомнения, это вопрос более общего характера, касающийся не только данного, но и целого ряда других однородных случаев: тех случаев, когда мы имеем дело с металлическими производными азотистых соединений таутомерного характера.[104] Именно потому ответ на этот вопрос значительно затрудняется, и для нашего конкретного случая едва ли не придется оставить его открытым, по крайней мере в значительной степени.

Некоторые данные еще имеются у нас для суждения о способе связи с металлом тех оксимидных групп, которые при образовании комплекса сохраняются неизменными и которым, согласно предыдущему, следует приписать роль основных остатков. На самом деле, если эти группы по своей функции действительно являются заместителями аммиака и аминов, то мы имеем некоторое основание думать, что связь их с металлом осуществляется, как и для этих последних, непосредственно через азот оксимидного остатка.

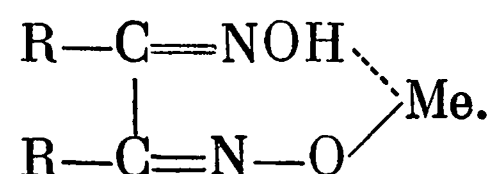
Что касается до тех двух NOH-групп, которые при образовании диоксиминов теряют свой водород, то для них решение вопроса в значительной степени усложняется. Весьма возможно, что и в этом случае металл не-

[104] Вопрос этот затронут особенно подробно в исследованиях А. Ганча и его учеников (Ber., 1899, 32, 575, 607, 641), но едва ли его можно считать решенным в сколько нибудь определенном смысле.

посредственно связан с азотом. Тогда пришлось бы допустить, что оксимидные группы вступают в реакцию в своей таутомерной форме:



Однако не исключена также возможность связи металла и с кислородом, например следующим образом:



Очевидно, в этом последнем случае мы имели бы дело не с 5-, а с 6-членным кольцом.

Пока мы не располагаем достаточным количеством данных, для того чтобы разрешить эту альтернативу в том или ином смысле. Может быть, некоторые указания в этом отношении могло бы дать параллельное изучение физических свойств (особенно удельных весов, рефракции и пр.) как свободных диоксимов, так и их металлических производных, но это дело будущего.

Несомненно, большой интерес представляет подмеченное нами соотношение между стереоизомерией α-диоксимов и способностью их к образованию комплексных глиоксиминов.

Просматривая весь сюда относящийся опытный материал, мы видим, что в тех случаях, где наблюдается изомерия диоксимов, только одна из известных стереоизомерных модификаций обладает способностью к образованию глиоксиминов. Притом все металлы, которые вообще образуют интересующие нас комплексные соединения: Ni, Pt, Pd, Cu, Fe и Co, ведут себя в этом отношении совершенно согласно.[105]

В случае бензилдиоксимов, для которых определение конфигурации было проведено достаточно строго на основании бекмановской перегруппировки, представляется несомненным, что способность к образованию глиоксиминов присуща только тому изомеру, который обладает конфигурацией *син*:



амфи- и *анти*-изомеры соответственных реакций не дают.

---

[105] Соответственные опыты (в том числе и для солей кобальта), частью не описанные подробно в тексте, были произведены со всеми имевшимися в моем распоряжении стереоизомерными диоксимами и дали вполне определенные результаты в вышеуказанном смысле.

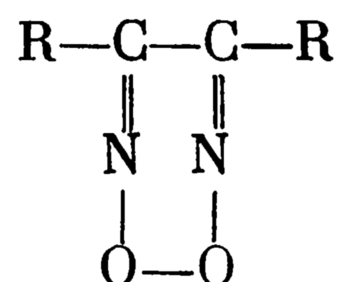
В других случаях, где вопрос о конфигурации стереоизомеров не может считаться решенным в окончательной форме, руководствуясь некоторыми аналогиями, мы все-таки приходим к подтверждению того же самого соотношения: и здесь с большой долей вероятности оказывается возможным заключить, как это отчасти и было уже нами сделано выше, что только изомеры, обладающие *син*-конфигурацией, являются способными к образованию глиоксиминов.

Так, для диоксимов жирного ряда стереоизомерия вообще неизвестна, причем обычно принимают принадлежность этих соединений к *син*-ряду: и действительно, все они дают типичные глиоксиминовые реакции.

С другой стороны, диоксимы ароматического ряда, образующиеся при непосредственном воздействии хлористоводородного гидроксиламина на соответствующие дикетоны и представляющие во многих отношениях (по условиям образования, точке плавления, условиям растворимости и пр.) близкую аналогию с *син*-бензилдиоксимом, на этом основании обыкновенно также причисляются к обладающим *син*-конфигурацией.

Сюда относятся: толилдиоксим с т. пл. 217°, куминилдиоксим с т. пл. 249°, анизилдиоксим[106] с т. пл. 217°. И все эти диоксимы, в соответствии с только что сказанным, обладают способностью к образованию глиоксиминов.

Далее неустойчивые соединения, получающиеся путем восстановления перекисей типа[107]



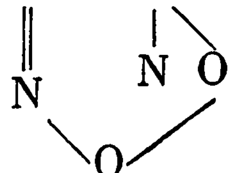
по способу Анджели, легко изомеризующиеся и переходящие при этом в более устойчивые модификации, с достаточным основанием (между прочим по аналогии с γ-бензилдиоксимом) считаются за изомеры с конфигурацией *амфи*, и соответственно этому ни одно из таких соединений не дает глиоксиминов.

Наконец, продукты, получающиеся в результате изомеризации из *амфи-* и *син*-диоксимов под влиянием высокой температуры, как и следо-

---

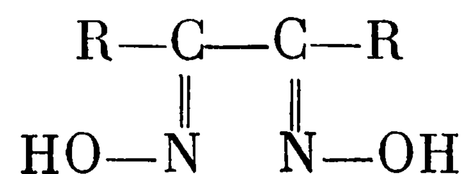
[106] Опыты со стереоизомерными анизилдиоксимами были произведены под моим руководством студентом Н. И. Хозинским и будут описаны отдельно. β-анизилдиоксим с т. пл. 195°, получающийся при изомеризации α-диоксима, как и следовало ожидать, не дает диоксиминов с солями Ni, Pd, Fe, Cu и Co. (См. статью 3 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[107] Для них недавно (Lieb. Ann., 1908, 358, 36) Виланд и Семпер сделали вероятным строение R—C——C—R (Это примечание было дано Л. А. Чугаевым при



повторном издании в ЖРФХО, 1909, **41**, 242. — *Прим. ред.*).

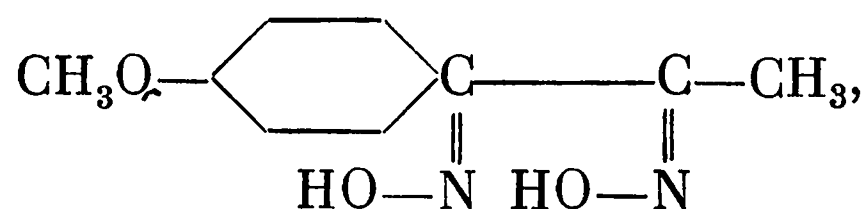
вало ожидать, также не реагируют с солями тяжелых металлов. Действительно, этим соединениям, если только и в данном случае руководиться аналогией с бензилдиоксимами, следует приписать *анти*-конфигурацию:



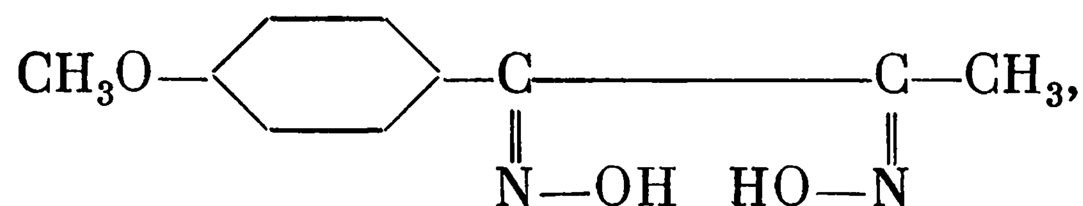
Единственным исключением в этом отношении, казалось бы, представляется случай изомерных метиланизилглиоксимов. Здесь неустойчивый продукт восcстановления перекиси (т. пл. 125°), как настоящая *амфи*-модификация диоксима, лишен способности к комплексообразованию, но зато этой способностью обладает продукт изомеризации с т. пл. 206°.

Я думаю, что здесь мы не имеем дела с каким-либо исключением в смысле нарушения высказанного выше правила о соотношении между конфигурацией оксима и способностью его к образованию комплексов; скорее можно думать, что самый процесс изомеризации *амфи*-модификации протекает здесь несколько иначе, нежели в других случаях, и приводит не к *анти*-, а к *син*-изомеру.

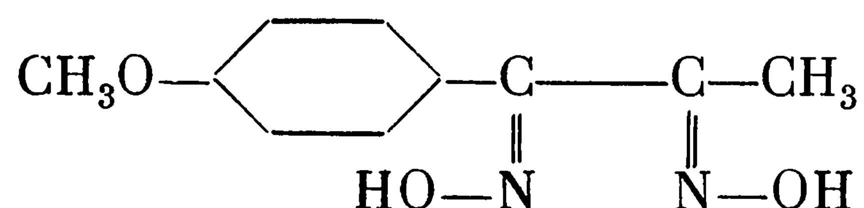
Причина такой аномалии представляется мне в достаточной степени ясной. Дело в том, что, как это уже было отмечено выше, для алифатических α-диоксимов наиболее устойчивой (по-видимому, даже единственно возможной) является *син*-конфигурация, между тем как для чисто ароматических диоксимов максимум устойчивости соответствует конфигурации *анти*. Для смешанных диоксимов, каковым является и метиланизилглиоксим, весьма правдоподобным представляется допущение, что неустойчивая форма *амфи*, отвечающая схеме



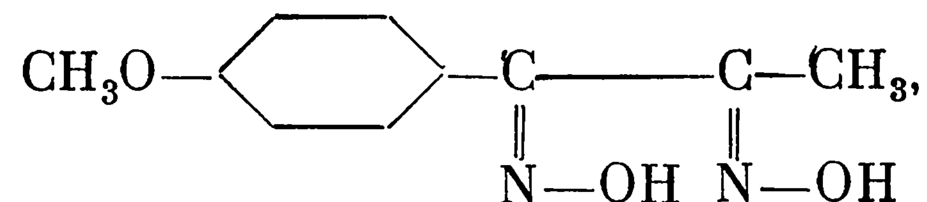
при изомеризации перейдет в



форма же



а также и четвертая возможная по теории конфигурация



как содержащие гидроксил в *син*-положении к метильной группе, являются настолько малоустойчивыми, что, быть может, даже вообще не способны к существованию. Проверка этого предположения на опыте представила бы несомненный интерес для стереохимии оксимов, и мы надеемся заняться ею в ближайшем будущем.

Итак, отвлекаясь от последнего, не вполне еще выясненного случая, мы имеем все данные для того, чтобы считать способность к образованию глиоксиминов типичной отличительной чертой α-диоксимов, обладающих *син*-конфигурацией.[108]

С теоретической стороны это соотношение представляется особенно важным потому, что оно сближает между собой реакции образования циклических комплексных соединений с целым рядом хорошо изученных случаев образования циклических тел в ряду органических соединений. В таких случаях, как образование ангидридов многоосновных кислот непредельного или циклического характера (фумароидные и маленоидные модификации), как образование лактонов из γ-оксикислот и пр., способность к замыканию кольца является принадлежностью одной, и именно *цис*-модификации.

В настоящее время еще трудно сказать, в какой мере и в какой форме может быть проведена аналогия между самими процессами образования кольчатых соединений в обоих этих случаях. Для этого необходимо было бы выяснить во всех подробностях строение диоксиминов, что, как мы видели, далеко еще не сделано. Но несомненно, что уже факт существования такой аналогии сам по себе достоин внимания и вполне заслуживает дальнейшего детального изучения.

О некоторых комплексных соединениях, аналогичных диоксиминам

Знакомство со столь характерной и своеобразной группой комплексных соединений, как металлические производные α-диоксимов, естественно, заставило обратиться к аналогиям и посмотреть, не обладают ли соединения, по своему характеру более или менее родственные α-диоксимам, способностью давать диоксиминоподобные комплексные соединения.

---

[108] В настоящее время считается, что α-диоксимины обладают *анти*-конфигурацией $CH_3—C—C—CH_3$ — *Прим. ред.*



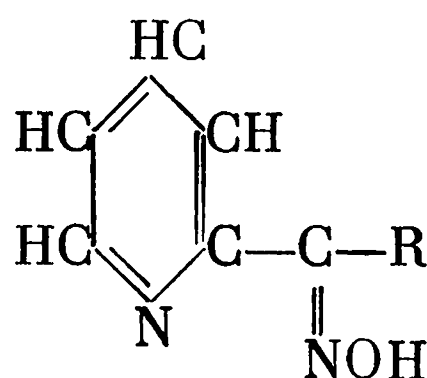
С другой стороны, некоторые теоретические выводы, сделанные нами выше относительно химической функции диоксиминов, вызвали желание проверить и обобщить эти выводы на более широком и разнообразном фактическом материале. В результате явилось значительное расширение области, затронутой экспериментальными исследованиями по данному вопросу.

На рассмотрении некоторых данных, полученных в указанном направлении, нам и предстоит теперь остановиться.

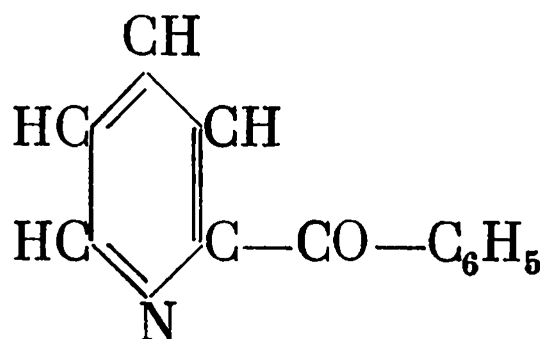
Одним из существенных пунктов, выдвинутых нами при обсуждении строения диоксиминов, является признание двойственной функции, проявляемой в этих соединениях α-диоксимами. Мы предположили, что из четырех NOH-групп две играют роль кислотных и две другие роль основных остатков. Если это так, то позволительно спросить себя, нельзя ли заменить в частице α-диоксима один оксимидный остаток какой-либо типичной основной группой, например NH_2, NH, NR_2 и пр., не нарушив тем самым способности полученного соединения давать с солями тяжелых металлов комплексных соединений, подобных диоксиминам.[109] Другими словами, является вопрос, не будут ли 1,2-амидоксимы образовывать комплексные соединения, близкие к тем, которые образуют α-диоксимы.

Для экспериментального решения этого вопроса можно было воспользоваться весьма разнообразными соединениями, частью уже описанными в литературе. Но я предпочел для большей убедительности остановиться прежде всего на таком объекте, в котором основная группа, служащая заменой остатка N=OH, подобно этой последней, обладает лишь слабоосновными свойствами.

Ввиду сказанного, а также руководствуясь и некоторыми другими соображениями, я остановился на оксимах, отвечающих кетонам, происходящим от пиридина и содержащим кетонную группу в α-положении



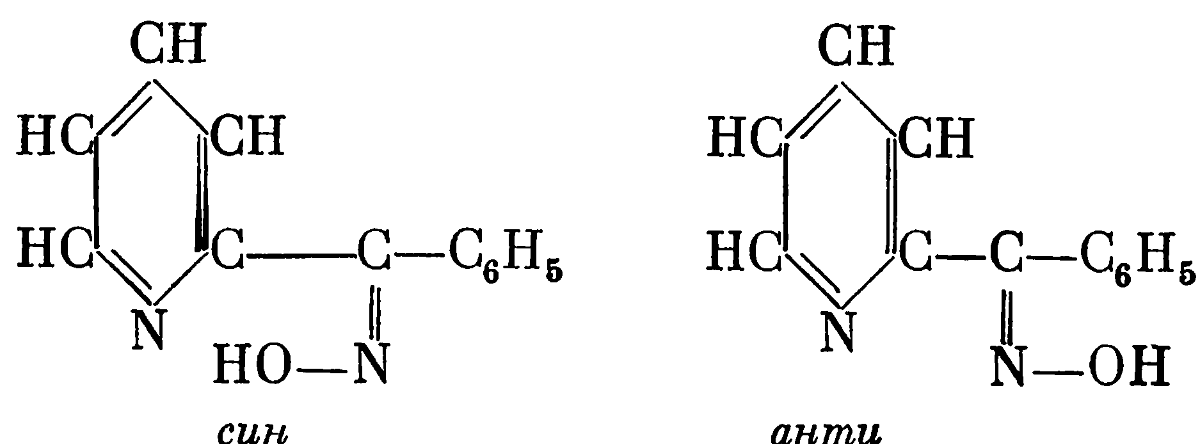
Кетонов такого строения известно несколько. Я выбрал из них сравнительно легко доступный α-бензоилпиридин



[109] См. комментарии, с. 447. — *Прим. ред.*

недавно полученный А. Е. Чичибабиным [110] при окислении α-бензилпиридина нейтральным раствором хамелеона. Этот кетон представляется интересным для исследования еще и потому, что из него были получены два стереоизомерных оксима. Таким образом, открывалась возможность проследить, насколько и в этом случае конфигурация оказывает влияние на способность оксима давать начало комплексным соединениям.

Если верны развитые мною соображения относительно связи стереостроения диоксимов со способностью их давать циклически построенные комплексы, то, очевидно, аналогичные соотношения должны были проявиться и в обеих стереоизомерных модификациях α-бензоилпиридина:



син *анти*

Весьма интересным представлялось, наконец, исследовать по отношению к способности образовать комплексные соединения оксимы струк-

Реагент *	α-Оксим с т. пл. 150—152°	β-Оксим с т. пл. 165—167°	γ-Оксим с т. пл. 177°
$NiCl_2$+уксусноаммиачная соль в водно-спиртовом растворе	Интенсивное красно-оранжевое окрашивание	Нет реакции	Нет реакции
Водный раствор $Pd4PyCl_2$ или $Pd4NH_3Cl_2$	Кристаллический осадок ярко-желтого цвета (под микроскопом иголочки)	То же	То же
Водный раствор $FeSO_4$ или $FeCl_2$	Ярко-красное окрашивание, при взбалтывании с $CHCl_3$ отчасти переходящее в этот последний	» »	» »
$Pt2PyCl_2$ (кипячение в водно-спиртовой среде)	Выпадение темно-желтых микроскопических кристалликов	» »	» »
Водный раствор $CoCl_2$	Темно-бурое окрашивание	» »	» »

* Испытуемое вещество растворялось в алкоголе. За исключением случая с платиной реакция производилась на холоду.

[110] О продуктах действия галоидных соединений на пиридин и хинолин. М., 1902.

турноизомерных бензоилпиридинов с другим положением бензоильной группы: β и γ.

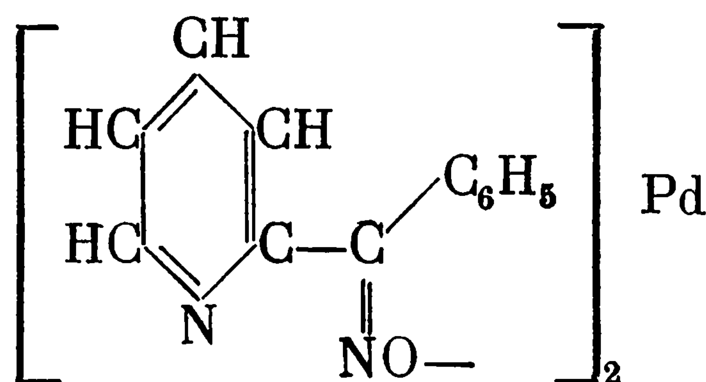
По аналогии следовало бы ожидать, что только α-изомер будет образовывать характерные комплексные соединения, подобные диоксиминам, между тем как β- и γ-изомеры должны бы были быть лишены этой способности.

Исследование, произведенное в указанном направлении,[111] вполне оправдало ожидания теории. Изомерные оксимы α-бензоилпиридина и оксим γ-бензоилпиридина были получены по способам, указанным в работе А. Е. Чичибабина,[112] из соответствующих кетонов.

Общая картина отношения этих оксимов к солям Ni, Pd, Fe'', Pt и Co наглядно представлена в таблице на с. 115.

Более подробно пока исследованы только соединения палладия и платины.

Палладиевое соединение[113]



1 мол. хлоропалладита аммония растворялась в воде и к темно-бурому раствору приливался избыток аммиака. Затем к полученной таким образом бесцветной и сильнощелочной жидкости, содержащей в растворе комплексную соль $[Pd4NH_3]Cl_2$ (аналог соли первого основания Рейзе), прибавлялся алкогольный раствор 2 мол. α-оксима с т. пл. 150—152°[114] с таким расчетом, чтобы в результате получился алкоголь приблизительно 50%-ной крепости. При нагревании такой смеси на водяной бане комплексное соединение постепенно выделяется в виде маленьких иголочек желтого цвета. При большом избытке аммиака выделение идет сравнительно медленно и образуются более крупные кристаллики. Вещество, таким образом, получается в совершенно чистом состоянии. Для анализа оно было еще промыто несколько раз спиртом, сначала разведенным, потом крепким и высушено в эксикаторе.

---

[111] Пока бы. л исследованы только оксимы α- и γ-бензоилпиридинов.

[112] Для предварительных проб послужили мне образчики изомерных оксимов, любезно предоставленные в мое распоряжение А. Е. Чичибабиным, за что и приношу ему искреннюю благодарность.

[113] Была разработана аналитическая методика определения палладия на основе этого комплекса (S e n B., Analyt. Chem., 1959, 31, 881). — *Прим. ред.*

[114] Для этой цели нет нужды брать совершенно чистый оксим с т. пл. 150—152°. Вполне пригодным является сырой продукт, выпадающий при действии гидроксиламина на спиртовой раствор α-бензоилпиридина, промытый водой и перекристаллизованный один раз из горячего, немного разбавленного алкоголя.

0.1470 г вещества дали 0.0314 г металлического палладия
0.1860 г » » 19.1 см^3 влажного азота при 19.5° и 729 мм

	Получено, %	Требуется для $C_{24}H_{18}N_4O_2Pd$, %
Pd . . .	21.36	21.27
N	11.29	11.21

Палладиевое соединение оксима α-бензоилпиридина при образовании своем из компонентов, а также из горячего хлброформа при медленном охлаждении, выделяется в виде красивых длинных иголочек канареечно-желтого цвета. Вещество растворяется в хлороформе и пиридине, весьма мало растворимо в спирте и эфире и совсем нерастворимо в воде.

При нагревании сухого вещества наблюдается резкое изменение цвета из канареечно-желтого в оранжевый. По охлаждении прежний оттенок восстанавливается в первоначальном виде. Это явление имеет свою аналогию в поведении целого ряда окрашенных соединений, изменяющих свой цвет с температурой. Во всех таких случаях цвет вещества делается более интенсивным при нагревании и, наоборот, бледнеет при понижении температуры.[115]

При более сильном нагревании Pd-соединение чернеет и разлагается, оставляя после сильного прокаливания металлический палладий.

По отношению к реагентам вещество необычайно устойчиво. Едкие щелочи и аммиак не оказывают на него никакого действия. Не изменяют его и слабые кислоты, например уксусная, а также сероводород. Минеральные кислоты (соляная, серная), а равно и сернистый аммоний хотя и действуют разлагающим образом, но лишь медленно и неполно, особенно на холоду. Иодистоводородная кислота при нагревании вызывает постепенное почернение с образованием иодистого палладия.

Платиновое соединение

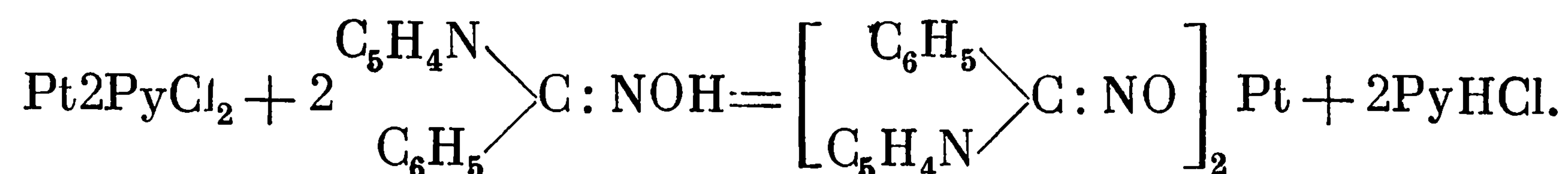
[CH
HC CH
C$_6$H$_5$
HC C—C
N ‖
NO—]$_2$ Pt

Для получения этого соединения водно-спиртовой раствор оксима нагревался до кипения с небольшим избытком против теории *цис*-дихлордипиридинплатины $Pt2PyCl_2$. Двойное пиридиновое соединение постепенно исчезает и заменяется желтым кристаллическим осадком оксимного производного.

Последнее по охлаждении продукта реакции отделяется от жидкости фильтрованием и после промывания водою и спиртом перекристаллизовывается из горячего хлороформа.

115 См., например: Kastle J. H., Amer. Chem. J., 1900, 23, 505.

Реакция совершается согласно следующему равенству:



$$Pt2PyCl_2 + 2\,{C_5H_4N \atop C_6H_5}\!\!>\!C:NOH = \left[{C_6H_5 \atop C_5H_4N}\!\!>\!C:NO\right]_2 Pt + 2PyHCl.$$

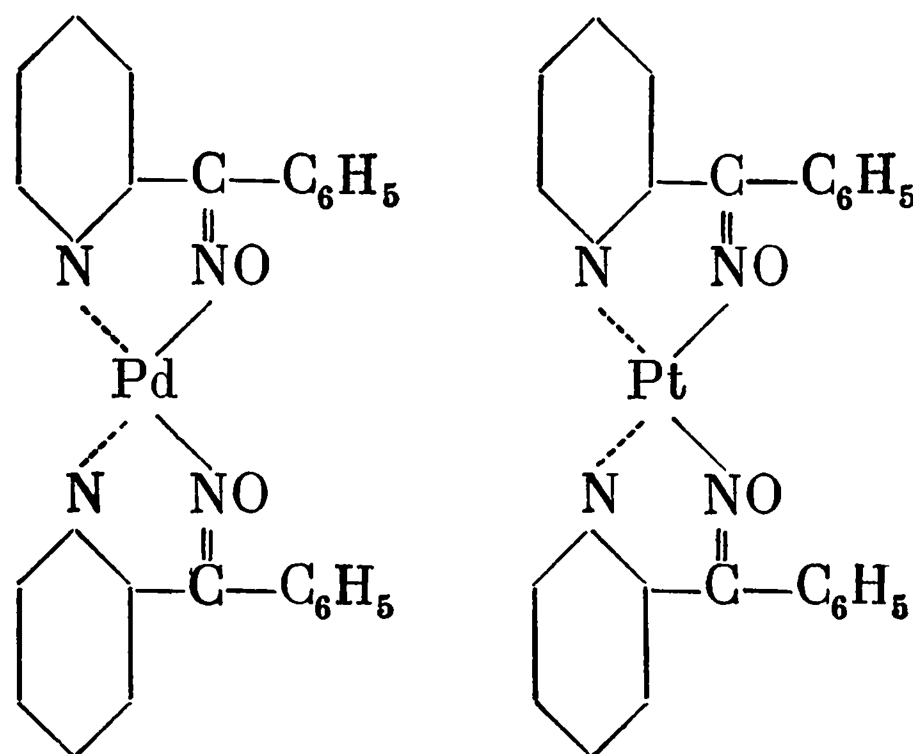
Анализ вещества, высушенного до постоянного веса при 100°, дал такие результаты:

0.1218 г вещества дали 0.0400 г металлической платины

	Получено, %	Требуется для $C_{24}H_{18}N_4O_2Pt$, %
Pt . . .	32.84	33.07

Платиновое соединение представляет собой агрегат мелких кристаллических иголочек темно-желтого цвета. По отношению к реагентам оно является в такой же степени устойчивым, как и вышеописанное соединение палладия.

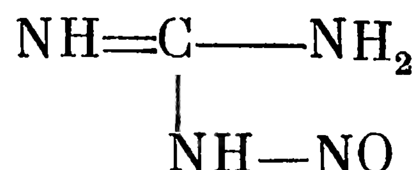
На основании всего вышеизложенного нельзя не прийти к тому весьма вероятному заключению, что строение палладиевого и платинового производного бензоилпиридиноксима должно быть представлено следующими формулами:



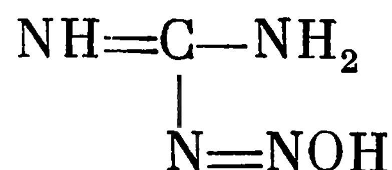
Изучение металлических производных бензоилпиридиноксима приводит, таким образом, к полнейшему подтверждению их аналогии с диоксиминами, каковая оправдывается не только общим характером этих соединений, но и, в частности, совершенно сходным в обоих случаях соотношением между стереоизомерной конфигурацией оксимов и способностью их к образованию металлических производных.

Но если аналогия между диоксиминами и только что описанными комплексами может считаться доказанною, то мы имеем полное подтверждение высказанного мною взгляда на химическую природу диоксиминов, согласно которому в этих последних признается: 1) двойственная функция оксимидных групп и 2) наличность циклической связи.

Другое азотистое соединение, которое представляет несомненные черты аналогии с α-диоксимами, — это нитрозогуанидин, открытый и описанный Тиле.[116] Согласно этому автору, строение нитрозогуанидина изображается такой формулой:

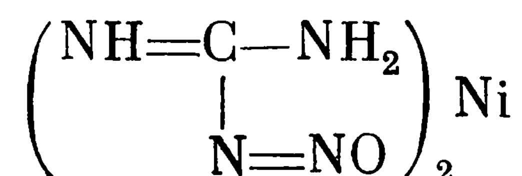


Если мы остановимся на возможной таутомерной форме



то некоторая аналогия этого вещества с диоксимами и еще более близкая аналогия с 1,2-амидоксимами сделается очевидной.[117]

Обращаясь к фактам, мы видим, что нитрозогуанидин, подобно α-диоксимам, образует весьма характерное никелевое производное, отвечающее формуле:



Соединение это, описанное Тиле, обладает кирпично-красным цветом и отличается большой устойчивостью по отношению к кислотам, даже минеральным.

Было также получено медное соединение $(CH_3N_4O)_2Cu$ в виде красно-бурого кристаллического порошка, трудно растворимого в уксусной кислоте.

Далее, с $FeSO_4$ в щелочном растворе нитрозогуанидин дает ярко-красное окрашивание, указывающее на образование комплекса, вероятно, аналогичного ферродиоксиминам.

Наконец, мною было получено палладиевое производное $(CH_3N_4O)_2Pd$, представляющее мелкокристаллическую массу ярко-желтого цвета.

Получается оно при действии уксуснокислого никеля на нитрозогуанидин в теплом водно-спиртовом растворе.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал такие результаты:

0.1807 г вещества дали 0.0688 г металлического палладия

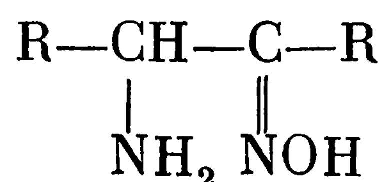
	Получено, %	Требуется для $C_2H_6N_8O_2Pd$, %
Pd . . .	38.07	37.92

[116] Thiele J. Lieb. Ann., 1893, **273**, 133.

[117] По сравнению с оксимом бензоилпиридина мы имеем здесь замещение одного углерода азотом и NH_2-группу вместо третичного пиридинового азота.

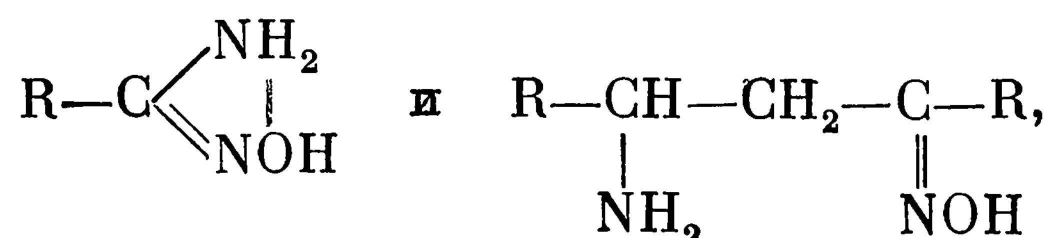
За последнее время в моей лаборатории был исследован целый ряд амидоксимов различного строения по отношению к способности их образовать комплексные соединения с солями Ni, Cu, Co и пр. Исследования эти, значительная часть которых была выполнена при деятельном участии студ. Я. С. Суреньянца,[118] в свое время будут опубликованы. Здесь я хотел бы только отметить один общий результат, выяснившийся из сравнения между собой амидоксимов с различным взаимным расположением групп NH_2 и NOH.

Оказалось, что только 1,2-амидоксимы общей формулы



дают характерные и устойчивые соединения с медью, никелем и некоторыми другими металлами. В зависимости от того, являются ли эти соединения сильными основаниями, они могут содержать в своем составе электроотрицательные остатки соответствующей металлической соли.

Что касается до 1,1- и 1,3-амидоксимов



то они хотя и образуют комплексные соединения с солями некоторых тяжелых металлов VIII группы, однако соединения эти малохарактерны и настолько непрочны, что ни одно из них не могло быть выделено в достаточно однородном состоянии.

Глава III

О НЕКОТОРЫХ УСЛОВИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОАММИАЧНОГО ТИПА

Хотя изучение комплексных соединений, образуемых путем присоединения оснований (особенно аммиака и его замещенных), а также некоторых веществ нейтрального характера к металлическим солям, еще очень давно стало привлекать к себе внимание химиков и вызвало появление весьма обширной литературы, однако для выяснения вопроса об условиях, определяющих возможность образования таких соединений и степень их устойчивости, до последнего времени было сделано очень немного.

---

118 См. статью в Ber., 1907, 40, 181. — *Прим. ред.*

Из числа двух компонентов, входящих в состав таких соединений, сравнительно более обстоятельно выяснена роль, которую играет природа металлической соли.

Давно уже было отмечено, что способность к образованию комплексных соединений металлоаммиачного типа для солей далеко не всех металлов выражена в одинаковой степени. Резче всего эта способность проявляется у тяжелых металлов, особенно у металлов VIII группы, слабее всего — у щелочных металлов I группы периодической системы.

Естественное объяснение такого соотношения хотели видеть в том обстоятельстве, что роль аммиака, аминов и тому подобных веществ, входящих в состав комплекса, сводится к насыщению «остаточного сродства» кислоты, не вполне удовлетворенного данным металлическим основанием. С этой точки зрения представляется понятным, что такие соли, как KCl, Na_2SO_4, LiCl, Rb_2SO_4 и пр., мало склонны к образованию комплексов, между тем как соли тяжелых металлов образуют прочнейшие и характернейшие комплексные соединения. Такие соли, как $CuCl_2$, $NiCl_2$, $CuSO_4$, $PtCl_2$, $CrCl_3$, $CoCl_3$ и пр., в водном растворе подвержены более или менее сильному гидролизу и показывают кислую реакцию; в них энергия кислоты как бы получает перевес над энергией основания и присоединяющиеся новые частицы основного характера принимают на себя роль компенсаторов.

Такая точка зрения была наиболее определенным образом развита Ляховичем и Бандровским [119] в 1888 и 1889 гг. и подкреплена ими рядом качественных опытов, имевших целью определить сравнительную легкость образования комплексов для целого ряда органических аминов с солями тяжелых металлов. С этой целью авторы действовали на водные растворы солей эфирными или бензольными растворами оснований и о тенденции к образованию комплексного соединения судили по количеству амина, переходящего в каждом данном случае в водный слой.

Выводы, к которым пришел Ляхович, поскольку дело идет о влиянии природы солей, могут быть выражены следующим образом.

Для солей одной и той же кислоты с различными металлами способность к соединению с основаниями тем больше, чем меньше тепло образования данной соли.

Для солей одного и того же металла с разными кислотами способность к соединению с основаниями проявляется тем в большей степени, чем больше тепло образования соли.

Эти выводы в существенных чертах подтверждаются и более ранними исследованиями Изамбера [120] над упругостью диссоциации аммиакатов при различных температурах, [работами] Н. С. Курнакова [121] и некоторыми другими данными более позднего времени.

---

[119] J. prakt. Chem. N. F., 1889 [2], 39, 99; Monatsh. Chem., 1889, 9, 510; 1890 10, 884.

[120] Compt. rend., 1880, 91, 768.

[121] ЖРФХО, 1893, 25, 698.

В последнее время вопрос о зависимости между природой металла и степенью устойчивости происходящей от него комплексной соли получил новое освещение со стороны Абегга и Бодлендера [122] благодаря выдвинутому ими учению об электросродстве.

Названные ученые исходили из той мысли, что способность отдельных атомов и комплексов их в водном растворе переходить в состояние ионов определяется стремлением их удерживать электрический заряд — положительный или отрицательный. Эта сила, которая подобна химическому сродству, действующему между атомами, и обусловливает как бы притяжение электронов к соответствующим атомам или атомным группам, получила название электросродства (Elektroaffinität).

Для различных элементов величина электросродства колеблется в весьма широких пределах. Щелочные металлы, с одной стороны, и галоиды — с другой, обладают весьма значительным электросродством, первые к положительному, вторые к отрицательному электрону. Наоборот, электросродство металлов VIII группы периодической системы, а также таких элементов, как углерод, кремний, бор и пр., весьма слабо выражено.

Из того обстоятельства, что сила, удерживающая электрический заряд, должна стоять в прямой зависимости от [величины] поверхности атома и в обратной от величины заряда, Абегг и Бодлендер заключают, что элементы одноатомные, для которых заряд атома равняется одной электрохимической единице, при прочих равных условиях будут обладать бóльшим электросродством, нежели многоатомные, для которых электрический заряд имеет кратную величину, соответствующую атомности данного элемента. Аналогичным образом, наибольшее электросродство будет присуще тем элементам, атомный объем которых, а следовательно и поверхность атома, имеет наименьшие величины. С этой точки зрения, для того чтобы атом поливалентного элемента или соответствующий радикал с большей легкостью мог перейти в состояние иона, вступив в связь с соответствующим электроном, необходимо, чтобы так или иначе совершилось увеличение его объема или уменьшение числа электрохимических единиц сродства. В процессе образования комплексных соединений можно видеть как бы результат стремления многоатомных остатков перейти в ионизированное состояние.

Когда едва способный к ионизации хлорный кобальт $CoCl_3$, фиксируя 6 молекул аммиака, переходит в лутеосоль $Co \cdot 6NH_3Cl_3$, происходит увеличение объема кобальтового иона до размеров комплекса $Co \cdot 6NH_3$: в результате три атома хлора переходят в ионизированное состояние, а комплексы $Co \cdot 6NH_3$ приобретают характер трехэквивалентного катиона.

Но стоит только от лутеосоли отнять одну молекулу аммиака, и один атом хлора переходит в неионизированное состояние: уменьшение объема

---

[122] Z. anorg. Chem., 1899, **20**, 458; 1903, **34**, 180. Дальнейшая литература указана в статье Абегга (Ber., 1903, 36, 3684).

комплексного катиона сопровождается уменьшением числа электрохимических единиц сродства этого последнего.

Соответственно только что сказанному способность к образованию комплексных соединений стоит в некоторой, хотя и не вполне строгой, связи с кривой атомных объемов Лотара Мейера: наиболее типичные щелочные металлы, располагающиеся на вершинах кривой, обладают лишь ничтожной тенденцией к образованию комплексов, между тем как типичные образователи комплексов Cu, Ag, Au соответствуют точкам минимального объема атомов.

У первых электросродство значительно само по себе и достаточно для осуществления ионизации; у вторых наоборот, — и отсюда их тенденция к образованию комплексов.

Абегг и Бодлендер рассматривают каждое комплексное соединение как состоящее в одной из своих ионогенных частей из некоторого иона, способного вести и самостоятельное существование (Ag, Co, Fe, Ni etc.) в комбинации с одной или несколькими электрически нейтральными молекулами.

Последние составляют так называемую нейтральную часть комплексного соединения. К числу их относятся и такие молекулы, как NH_3, RNH_2, H_2O и т. д.

Так, соединение $Cu \cdot 4NH_3Cl_2$ состоит в своей части $Cu \cdot 4NH_3$ из иона Cu и нейтральной части $4NH_3$. В желтой соли $K_4Fe(CN)_6$ комплексный ион $Fe(CN)_6$ состоит из четырех ионов CN и нейтральной молекулы $Fe(CN)_2$ и пр.

Способность нейтральной части при своем вступлении в комплекс увеличивать электросродство первоначального одиночного атома видна, между прочим, и из того, что в продуктах электролиза комплексных соединений в разряженном состоянии является обыкновенно не комплексный, а одиночный ион: запас свободной энергии, выделяющейся при распаде комплексного иона, и представляет избыток ее, определяющий разницу между электросродствами двух ионов: комплексного и одиночного.

Главное значение теории Абегга и Бодлендера для теории комплексных соединений заключается в том, что она указывает на вполне определенный фактор, непосредственно влияющий на степень устойчивости комплексных соединений и притом на такой, который может быть измерен, хотя бы с некоторым приближением.

Мерилом для электросродства до известной степени может служить упругость растворения ионов, вычисляемая из потенциалов разложения, измеренных при одинаковой (например, нормальной) концентрации соответствующих солей.

Но, как признают сами авторы, электросродство есть только один из факторов, определяющий степень прочности комплексных соединений. Целый ряд исследований, посвященный выяснению этого вопроса, показал,[123] что во многих случаях порядок, в котором следуют друг за другом

[123] Abegg R., Ber., 1903, 36, 3684. Там же цитирована и остальная литература. Ср. также: Euler H., Ber., 1903, 36, 3400; 1904, 37, 1704.

металлы, образующие комплексы возрастающей прочности, не совпадает с тем, который имел бы место, если бы можно было бы признать за электросродством решающее значение.

В одной из своих последних статей Абегг [124] признает поэтому, что наряду с электросродством существует еще атомное сродство (Atomaffinität), от влияния которого также зависит бóльшая или меньшая тенденция данной металлической соли к комплексообразованию.

Наконец, нельзя не указать на то, что в последнее время Г. Эйлером выдвинут на сцену еще один фактор, могущий, по его мнению, оказывать влияние на прочность комплексных соединений, — это амфотерная природа элементов и частиц, принимающих участие в их образовании.

Гипотеза эта развита автором только в самых общих чертах, не выяснена также и область ее применения, а потому мы не будем на ней здесь останавливаться, тем более что нам еще придется ее коснуться в другом месте — несколько ниже.

Если мы теперь от первой составной части аммиакатов и родственных им комплексных соединений — от металлических солей, перейдем ко второй — к основаниям, образующим, согласно вышеприведенной терминологии Абегга и Бодлендера, нейтральную часть комплексной молекулы, то прежде всего должны будем отметить, что влияние природы этих оснований на степень устойчивости комплекса представляется еще более темным и неясным, нежели соответствующее влияние металлической соли.

Только в самое последнее время были предприняты (Бодлендером, Эйлером и др.) [125] попытки поставить разрешение этого вопроса на количественную почву. Но попытки эти пока еще не привели к какому-либо общему выводу (поскольку дело идет о влиянии природы аминов).

Из прежней же литературы по этому вопросу мы имеем почти только одно указание Ляховича,[126] согласно которому все азотистые соединения, обладающие ясно выраженным основным характером, реагируя с хлористым цинком, дают двойное соединение общего вида [127]



$$x(\mathrm{B}) + y\,\mathrm{ZnCl_2} + z\,\mathrm{ZnO}.$$

К таким соединениям относятся первичные, вторичные и третичные амины, как-то: метиламин, диметиламин, триметиламин, амиламин, диамиламин и аллиламин; четвертичные основания: $(CH_3)_4NOH$; такие соединения, как неврин, глиоксалин, этилглиоксалин, гуанидин; далее: пиперидин, пиридин, пиколин и хинолин.

Наоборот, нейтральные соединения, как-то: амиды, имиды, амидокислоты и пр., не дают двойных соединений.

---

[124] Loc. cit.
[125] Euler H., Ber., 1904, **37**, 1704, 2763.
[126] Lachowicz B., Monatsh., 1890, **10**, 897. — *Прим. ред.*
[127] В означает основание, *x*, *y* и *z* — некоторые коэффициенты.

Из ароматических аминов к образованию двойных соединений способны только первичные и притом заключающие только одно бензольное ядро.

Эти данные, к которым Ляхович присоединил еще несколько отдельных наблюдений, касающихся других металлических солей (Cu, Ag и пр.), как будто подтверждают основную мысль этого автора относительно роли оснований при образовании комплексных соединений.

Способность оснований давать комплексы как будто действительно определяется их «жадностью» или, иначе говоря, степенью их щелочности, подобно тому как для солей она определяется их остаточной кислотностью.

Но такой вывод коренным образом противоречит не только фактам, выдвинутым в предыдущих главах, но и имеющимся в нашем распоряжении литературным указаниям. Односторонний характер взглядов, высказанных на этот предмет Ляховичем, объясняется, с одной стороны, недостаточностью данных и не вполне рациональной постановкой опытов этого автора, а с другой — недостаточно правильным толкованием этих последних.[128]

Конечно, нельзя отрицать определенной доли влияния, оказываемого на прочность комплекса энергией входящих в состав его оснований. Это влияние, несомненно, существует, но наряду с ним также несомненно выдвигаются и другие факторы, оказывающие не менее определенное и при том могущественное влияние на устойчивость образующегося соединения.

Из числа таких факторов влияние двух особенно ясно и резко обрисовывается в настоящем исследовании; это будут: 1) количество и структурное расположение основных групп (NH_2, NH, N) в молекуле амина и тесно связанная с ними возможность возникновения циклических группировок в комплексной молекуле и 2) количество (и характер) заместителей, стоящих при азоте органического основания.

На рассмотрении этих факторов, на выяснении степени и характера их влияния нам и придется ближайшим образом остановиться в дальнейшем изложении.

1. Влияние циклических группировок

Исследования Иергенсена[129] впервые познакомили нас с необыкновенно прочными соединениями, которые образуются при действии этилендиамина на соли кобальта и платины. Подобного же рода соединения были впоследствии получены и для многих других металлов,[130] например для хрома, железа, палладия, никеля, цинка и пр.

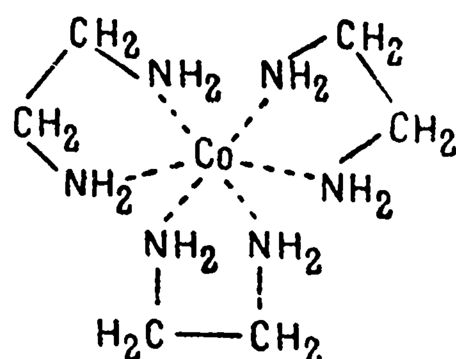
[128] Кроме того, часть данных Ляховича является неточной и с фактической стороны. Так, по автору (Monatsh., 1890, **10**, 897), пиперидин и пиридин осаждают из растворов $NiCl_2$ гидрат закиси $Ni(OH)_2$. Между тем это неверно: осаждает только пиперидин, пиридин же дает голубой раствор комплексного соединения.

[129] J. prakt. Chem. N. F., 1889 [2], **39**, 1; 1890 [2], **41**, 429, 440.

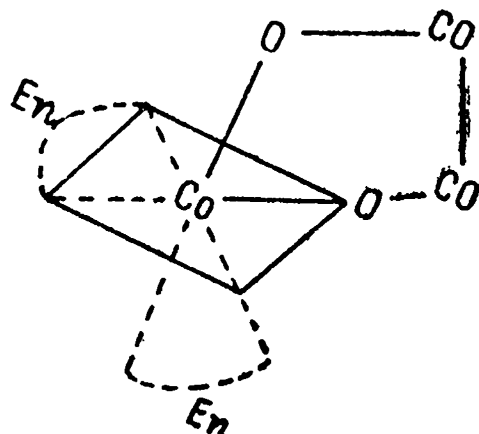
[130] Курнаков Н. С., ЖРФХО, 1899, **31**, 688; Werner A., Z. anorg. Chem. 1899, **21**, 201.

Ближайшее изучение этих соединений и заставило признать необходимым допущение циклических группировок в комплексных соединениях. Наиболее последовательно эта мысль проведена в координационной теории Вернера. Признаваемое этой теорией существование непосредственной связи между аминным азотом и центральным металлическим атомом комплексной частицы делает допущение циклической связи логически необходимым в тех случаях, когда приходится иметь дело с диаминами.

Возьмем для примера лутеокобальтовую соль этилендиамина $[Co3En]Cl_3$. Сравнение этой соли с аммиачной лутеосолью приводит нас в согласие с одним из известных пунктов теории Вернера, к необходимости признать за каждой молекулой этилендиамина координационную емкость, равную 2. Но если так, то очевидно, что в каждой молекуле лутеосоли необходимо допустить существование таких циклических группировок:



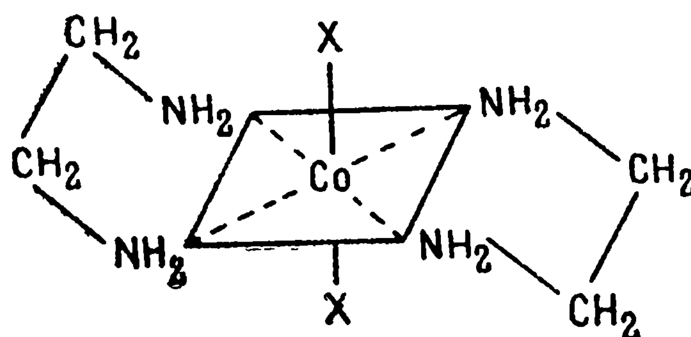
Подобного же рода допущение было сделано Вернером и его последователями и относительно кислотных радикалов в тех случаях, где эти последние являются двухвалентными и занимают 2 координационных места. Таковы, например, остатки щавелевой, угольной и сернистой кислот. Если принять, что и здесь каждая «реактивная» группа, занимающая 1 координационное место, должна быть непосредственно связана с центральным атомом металла, допущение циклической связи является неизбежным. Так, например, строение оксалатокобальтиакового остатка $[Co2EnC_2O_4]$ представилось бы следующим образом:



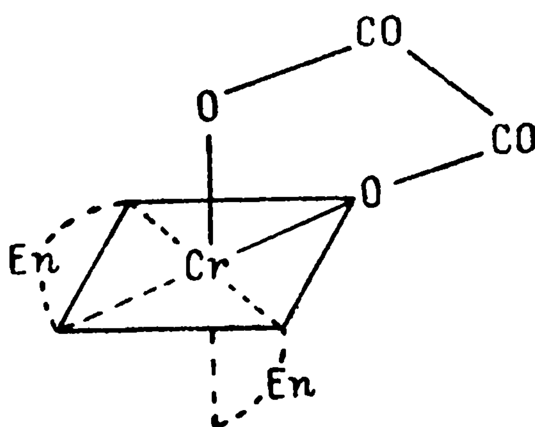
Весьма интересно практическое применение этой гипотезы, сделанное Вернером и особенно Пфейффером для определения конфигурации стереоизомерных кобальтиаков и хромиаков. Особенно наглядными в этом отношении представляются результаты, полученные Пфейффером в ряду диэтилендиаминовых соединений трехатомного хрома.

Существуют два ряда изомеров, подобно соответствующим соединениям кобальта, отвечающих составу $[Cr2EnCl_2]X$. Соли одного ряда (празео) характеризуются зеленым, соли другого (виолео) — фиолетовым цветом.

Для соответствующих соединений кобальта Вернером было уже высказано предположение, что виолео-ряд отвечает конфигурации *цис* (1,2), между тем как празео-ряду отвечает *транс*-конфигурация (1,6).



Пфейффер [131] экспериментальным путем доказал справедливость этого предположения для этилендиаминовых соединений хрома. Именно, было найдено, что из двух рядов хромовых солей $[Cr2EnCl_2]X$ виолеосоли обладают способностью при действии щавелевой кислоты обменивать два атома хлора (неионизированные) на остаток щавелевой кислоты C_2O_4, причем образуется соединение с новым (третьим) циклом



Празеосоли, наоборот, не дают этой реакции и не образуют оксалатодиэтилендиаминовых солей.

Со стереохимической точки зрения является совершенно понятным, что способность к образованию цикла с остатком C_2O_4 должно принадлежать только одному изомерному ряду $[Cr2EnCl_2]X$, а именно тому, в котором атомы хлора находятся в положении *цис*. Отсюда Пфейффер и заключает, что виолеосоли относятся к ряду 1,2, между тем как конфигурация празео-ряда будет 1,6 (*транс*).

Но так как, с другой стороны, между диэтилендиаминовыми солями хрома и кобальта существует полнейшая, доходящая до деталей аналогия, то едва ли подлежит сомнению, что работа Пфейффера выясняет также и строение празео- и виолеосолей кобальта.

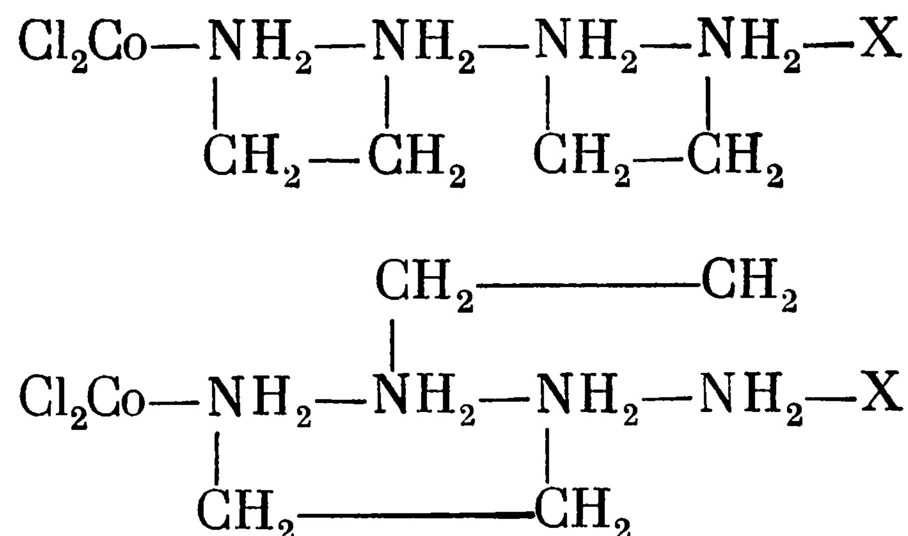
Мы остановились ближе на этих данных с целью показать, что гипотеза, предполагающая присутствие циклической связи в комплексных сое-

---

[131] Ber., 1904, 37, 4255.

динениях, не только оправдывается целым рядом фактов, но и представляется в достаточной степени плодотворной, давая в наши руки новое средство, могущее способствовать дальнейшему развитию наших знаний в этой еще мало исследованной области.

К сказанному добавим, что циклические группировки в комплексных соединениях допускаются не одной только теорией Вернера. К той же самой гипотезе прибегал не раз и Иергенсен.[132] Такой факт, например, как изомерия празео- и виолеосоединений (в кобальтовом ряду), объясняется им как следствие неодинакового характера циклов, образуемых при участии диамина, и еще недавно им предложены следующие формулы:



Если, таким образом, гипотеза о циклических группировках в комплексных соединениях получила довольно широкое признание, то напрасно стали бы мы искать в литературе определенных указаний на существование какой-либо прямой зависимости между степенью устойчивости комплекса и его циклическим характером.

Между тем существует целый ряд фактов, как изложенных в экспериментальной части нашего труда, так и добытых предшествующими исследованиями, фактов, довольно определенно указывающих именно на существование такой зависимости.

Можно высказать в качестве общего правила, что те комплексные с о е д и н е н и я, в к о т о р ы х н а л и ч н о с т ь ц и к л и ч е с к и х г р у п п и р о в о к м о ж е т с ч и т а т ь с я в е р о я т н о й, п р и п р о ч и х р а в н ы х у с л о в и я х о б ы к н о в е н н о о т л и ч а ю т с я б о л ь ш е й с т е п е н ь ю п р о ч н о с т и, чем соединения, не содержащие циклов.[133]

До настоящего времени мы не располагаем исследованиями, которые могли бы подтвердить только что высказанное положение прямыми числовыми данными, и потому приходится довольствоваться одними только косвенными указаниями, по большей части качественного характера.[134]

Наиболее богатый материал в этом отношении представляют нам комплексные соединения этилендиамина и других 1,2-диаминов. Как уже

---

[132] J. prakt. Chem. 1889 [2] 39, 1; 1890 [2] 41, 440; Z. anorg. Chem., 1897, 14, 405.

[133] Это правило и его детализация (см. с. 134 наст. изд.) получили широкое подтверждение. В литературе оно известно как «правило циклов Чугаева». — *Прим. ред.*

[134] См. комментарии, с. 448 — *Прим. ред.*

было нами указано, допущение циклической связи в этих соединениях является логическим следствием, вытекающим из признания справедливости теории Вернера.

Мы рассмотрим с точки зрения устойчивости наиболее типичные комплексы, образуемые 1,2-диаминами.

Ni-соединения

Как известно, аммиак осаждает из растворов никелевых солей гидрат закиси $Ni(OH)_2$, который затем растворяется в избытке реактива. При этом образуется ряд соединений, отвечающих шестерному типу $[Ni6NH_3]X_2$, например $[Ni6NH_3]Cl_2$, $[Ni6NH_3]Br_2$, $[Ni6NH_3]I_2$, $[Ni6NH_3]SO_4$ и т. д.

Соединения эти легко, например уже при хранении на воздухе, теряют часть аммиака и переходят в производные низших типов.

Гексааммиакат хлористого никеля не только дает растворы, пахнущие аммиаком и, следовательно, отчасти гидролизованные, но и весьма легко выделяет гидрат закиси никеля при дальнейшем разведении. Мы могли констатировать, что растворы, содержащие одну грамм-молекулу $Ni6NH_3Cl_2$ в 100 л, уже не могли быть получены без сильного помутнения и выделения осадка $Ni(OH)_2$.

В отличие от аммиака амины жирного ряда: этиламин, пропиламин и пр. — вообще не растворяют гидрата закиси никеля, выделяемого ими из солей. В этом случае, следовательно, комплексное соединение, если оно и образуется, является настолько малоустойчивым, что не может противустоять гидролитическому действию воды даже при самых больших концентрациях растворов.

Совершенно иная картина получается, если вместо моноамина взять диамин с положением заместителей 1,2.

Исследования А. Вернера и Н. С. Курнакова [135] показали, что в этих условиях получается ряд соединений: $[Ni3En]SO_4$, $[Ni3En](NO_3)_2$, $[Ni3Pn]SO_4$, $[Ni2En]Br_2$, $[Ni2En](SCN)_2$, $[NiEn4H_2O]SO_4$ и пр. Из числа этих соединений тела ряда $[Ni3En]X_2$ отличаются особенно большой степенью устойчивости, что подтверждается способностью иона $[Ni3En]$ вступать в реакции обменного разложения и что особенно ярко отражается на результатах определения депрессии и электропроводности.

Так, для сульфата $[Ni3En]SO_4$, в согласии с теорией, коэффициент i был найден близким к 2, а для нитрата $[Ni3En](NO_3)_2$ — близким к 3.

Молекулярная электропроводность для $[Ni3En]SO_4$ при 25° и $V = 1000$ л оказалась $\mu = 224.4$, тогда как, например, для пурпуреосоли $[CoCl5NH_3]SO_4$ она равна 223.4.

Таким образом, если замена аммиака моноамином ослабляет энергию комплексообразования, то переход от моноамина к диамину имеет обратный эффект: соответствующий комплекс в отношении прочности превосходит даже аммиачный.

---

[135] Z. anorg. Chem., 1899, 21, 201; ЖРФХО, 1899, 31, 688.

То же самое, что было сказано об этилендиаминовых соединениях никеля, относится также к соответствующим производным пропилендиамина (Вернер), а по моим данным, также и к производным бутилендиамина $CH_3—CHNH_2—CHNH_2—CH_3$.

Наконец, подобной же высокой степенью прочности отличаются и никелевые соединения гетероциклических α-диаминов (α-дипиридила и α-фенантролина), полученные Блау.[136]

Соединения цинка, кадмия и железа

Аммиакаты солей цинка и кадмия хотя и являются довольно характерными, однако в водном растворе представляются малопрочными и легко гидролизуются с выделением осадка гидратов $Zn(OH)_2$ и $Cd(OH)_2$, причем последние, по В. Курилову,[137] могут содержать неопределенные количества NH_3 в слабо связанном состоянии. Еще менее прочными и характерными являются аммиачные соединения солей закисного железа.

Для всех трех только что упомянутых металлов: Zn, Cd и Fe^{++} — замена NH_3 аминами жирного ряда, как это наблюдается и при Ni, еще больше уменьшает прочность могущих образоваться комплексов.

Наоборот, этилендиамин и другие 1,2-диамины и здесь дают начало весьма прочным и характерным соединениям, которые во многом напоминают соответствующие аминаты солей никеля. Так, были получены соединения: $[Zn3En](NO_3)_2$, $[Zn3En]Cl_2$, $[Cd3En]SO_4$, $[Cd3En](NO_3)_2$, $[Fe3En]Br_2$ и пр.

По степени устойчивости соединения эти не отличаются заметным образом от соответствующих соединений никеля, как об этом свидетельствуют, например, следующие данные:

	$[Zn3En](NO_3)_2$	$[Cd3En]I_2$
μ ($t=25°$, $V=1000$) . . .	212.97	224.56
i	3	3

Особенно характерными и устойчивыми являются описанные Блау железные соединения α-дипиридила и фенантролина $[Fe3Dp]X_2$ и $[Fe3Ph]X_2$; эти соединения — красного цвета; они с трудом разлагаются даже минеральными кислотами. Окислители переводят их в соединения трехатомного железа $[Fe3Dp]X_3$ и $[Fe3Ph]X_3$, также весьма устойчивые и отличающиеся от предыдущих темно-синей окраской.

В соединениях платины также проявляется способность 1,2-диаминов сообщать металламиновым комплексам особую степень прочности. В подтверждение сказанного мы ограничимся указанием на один только факт. Соединения типа $Pt4aCl_2$ (где a — амин) при нагревании, а также при действии HCl теряют 2a и переходят в соединение $Pt2aCl_2$ (типа II основания Рейзе). Эта реакция наблюдается в том случае, когда

---

[136] Monatsh. Chem. 1898, 19, 647.

[137] Курилов В. К учению об аммиакатах в связи с общей классификационной проблемой в химии. Екатеринослав, 1905. — *Прим. ред.*

$a=NH_3$, Py, CH_3NH_2 и пр., но она не имеет места, когда в качестве основания фигурирует этилендиамин. Соединение $Pt2EnCl_2$ отличается необыкновенным постоянством.

Соединения кобальта

Как известно, существует целый ряд аммиачных производных трехатомного кобальта, так называемых кобальтиаков, например $Co6NH_3Cl_3$, $Co5NH_3Cl_3$, $Co4NH_3Cl_3$ и т. д. Общий способ их получения заключается в том, что растворы солей закиси кобальта в присутствии избытка аммиака подвергаются самоокислению при свободном доступе воздуха.

Если в этом процессе аммиак заместить амином, то подобно тому, как это имеет место во многих других случаях, выпадает гидрат закиси кобальта, который, однако, не растворяется в избытке реактива и не дает при доступе воздуха кобальтиаковых солей.

Этилендиамин, как мы на это уже указывали выше, и здесь занимает исключительное положение. Мы знаем целый ряд кобальтовых производных этого диамина, которые по своим свойствам совершенно аналогичны типичным аммиачным кобальтиакам. Таким образом, и в этом случае замена моноамина 1,2-диамином повышает устойчивость результирующего комплекса.

Я имел возможность убедиться, что пропилендиамин $CH_3—CHNH_2—CH_2NH_2$ ведет себя в этом отношении так же, как и этилендиамин. Именно здесь могли быть получены не только лутеосоединения типа $[Co3Pn]X_3$, но и изомерные празео- и виолеосоединения $[Co2PnCl_2]X$. Эти соединения будут описаны в другом месте.[138]

Но этого мало; сличение свойств аммиачных кобальтиаков с диаминовыми показывает, что последние значительно прочнее первых. Особенно поучительным представляется в данном отношении сравнение между собой некоторых соединений тетрамминового ряда.

Аммиачные празеосоли $[Co4NH_3Cl_2]X$, как известно, в водном растворе представляются весьма малопрочными. Они быстро меняют свой цвет и подвергаются глубокому процессу гидратации, причем в конечном итоге получаются соединения $[Co4NH_32H_2O]X_3$, в которых уже все три отрицательных остатка имеют характер ионов.

Вернер со своими сотрудниками (Миолати, Герти и др.) проследил за ходом этого гидратационного процесса, поскольку он отражается в изменении цифр молекулярной электропроводности с течением времени. Изменение это, напоминающее собою явление мультиротации сахаристых веществ, происходит настолько быстро, что в иных случаях почти невозможно получить постоянную «начальную» величину для μ.

---

[138] В статье Л. А. Чугаева, напечатанной в ЖРФХО, 1909, **41**, 253, эта фраза написана иначе, а именно: «Эти соединения были недавно получены и описаны П. Пфейффером». Действительно, Пфейффером и Гроссманом эти соединения были описаны в 1906 г. (Pfeiffer P., Grossmann H., Lieb. Ann., 1906, **346**, 59). — *Прим. ред.*

Если мы теперь обратимся к соответствующим этилендиаминовым производным, так называемым празео- и виолеосолям типа $[Co2EnCl_2]X$, то увидим, что хотя и здесь в водных растворах идет постепенная гидратация, приводящая в конце концов к соединениям типа $[Co2En2H_2O]X_3$, однако процесс этот совершается несравненно медленнее, нежели для соответствующих аммиачных производных.

Для примера приведем следующие данные для аналогичных соединений, по возможности при одинаковых или близких условиях:

$\left[Co \begin{matrix} 4NH_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] NO_3$[139]

$t = 25°$; $V = 256$; μ в течение 31 мин изменяется с 103.9 до 255.5

$\left[Co \begin{matrix} 4NH_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Br$[140]

$t = 25°$; $V = 512$; в течение 32 мин μ возросло с 116.6 до 320.0

$\left[Co \begin{matrix} 2En \\ Cl_2 \end{matrix}\right] NO_3$[141]

Празеосоль

$t = 25°$; $V = 256$; в течение 34 мин μ возрастает с 96.08 до 123.42. При 0° μ практически не изменяется в течение 84 мин

$\left[Co \begin{matrix} 2En \\ Cl_2 \end{matrix}\right] NO_3$[142]

Виолеосоль

$t = 25°$; $V = 125$; μ в течение 35 мин возрастает с 96.08 до 145.48. При 0° μ практически не изменяется в течение 96 мин

$\left[Co \begin{matrix} 2En \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl$[143]

Празеосоль

$t = 25°$; в течение 80 мин μ изменяется от 94.52 до 121.48

$\left[Co \begin{matrix} 2En \\ Cl_2 \end{matrix}\right] Cl$[144]

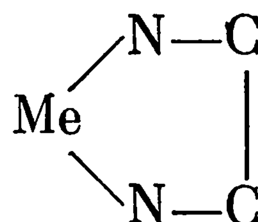
Виолеосоль

$t = 25°$; $V = 125$; в течение 34 мин μ изменилось от 93.38 до 139.21. При 0° в течение 45 мин μ заметно не изменяется

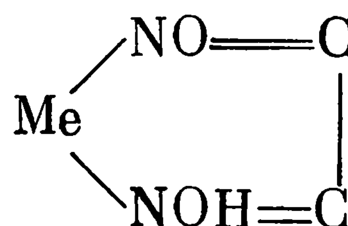
Итак, в ряду самых разнообразных металлических аммиакатов и аминатов мы могли обнаружить резко выраженное повышение устой-

[139] Werner A., Miolati A., Z. phys. Chem., 1896, 21, 225.
[140] Ibid.
[141] Werner A., Herty Ch., Z. phys. Chem., 1901, 38, 331.
[142] Ibid.
[143] Ibid. (Для данного соединения значение *V* в первом издании не указано. — *Прим. ред.*).
[144] Ibid.

чивости комплексного соединения в зависимости от наличности циклической группировки общего вида



К приведенным фактам мы можем присоединить свои собственные наблюдения над металлическими производными α-диоксимов. В предыдущей главе было уже достаточно убедительно показано, что в этих соединениях необходимо допустить присутствие циклической группировки атомов, например



Мы ограничимся здесь сопоставлением наиболее веских данных, свидетельствующих о высокой степени устойчивости этих соединений; мы почерпнем их из сравнения диоксиминокобальтиаков с солями празеоряда $[Co4NH_3Cl_2]X$ и с другими аналогичными соединениями.

1. Соли $[Co2NH_3D_2H_2]X$, несомненно, значительно устойчивее празеосолей $[Co4NH_3Cl_2]X$, ибо, в отличие от этих последних, имеют нормальную депрессию ($i=2$) и величину μ, свойственную двухионным электролитам, притом не изменяющуюся заметно с течением времени.

2. Образование солей типа $[Co2NH_3D_2H_2]X$ из розеопентамминовых, пурпурео- и даже лутеокобальтиаковых солей указывает на то, что даже наиболее прочные кобальтиаки уступают в смысле устойчивости солям диоксиминового основания $[Co2NH_3D_2H_2]X$.

3. Далее, легкий переход ксанто- и изоксантосолей $[Co5NH_3NO_2]X_2$ в нитритосоединение $[CoNH_3NO_2D_2H_2]$ еще раз указывает на высокую степень устойчивости, сообщаемую комплексом D_2H_2 соединениям, в которые он входит в качестве составной части.

4. Наконец, то же увеличение прочности мы видим и при рассмотрении диоксиминокобальтиаков, в состав которых входят органические амины. Этиламин, например, не дает в обыкновенных условиях соединений с $CoCl_3$. Между тем комплексы $[Co2C_2H_5NH_2D_2H_2]X$ не только легко получаются, но и отличаются значительной степенью устойчивости. То же самое относится и к другим аминам жирного ряда (метиламину, пропиламину), а также к пиридину.

Условия, совершенно сходные с предыдущими, мы имеем и для аналогичных диоксиминам весьма устойчивых металлических производных бензоилпиридиноксима и других 1,2-амидоксимов, а также нитрозогуанидина.

Во всех этих случаях признание кольчатой связи является, как мы уже видели, весьма вероятным.

Наконец, следует отметить, что и в тех случаях, где мы имели дело с кольцами, которые образуются электроотрицательными остатками комплексной молекулы (если только эти остатки находятся в неионизированном состоянии [145] и, следовательно, входят в состав первой сферы), присутствие таких колец в частице повышает ее устойчивость. Так, например, сульфито-, карбонато- и особенно оксалатокобальтиаки отличаются значительно большей степенью устойчивости, нежели соответствующие соединения, в которых вместо остатков SO_3, CO_3 и C_2H_4 стоят по два атома галоидов или остатков азотной кислоты и пр.

Весьма значительной устойчивостью отличается также ряд платиново-щавелевых кислот и их солей. Характерные и прочные соединения со щавелевой кислотой образуются и многими другими металлами, например Pd, Cr, Cu, Ni, Fe, Cd и т. д.

Итак, наличность циклической группировки в данном комплексном соединении, вообще говоря, может быть рассматриваема как фактор, повышающий степень устойчивости этого соединения. Но если так, то, естественно, возникает и дальнейший вопрос: какие условия благоприятствуют самому появлению таких группировок в комплексных соединениях. Ответ на этот вопрос может быть дан только в общих чертах, и в таком виде он частью уже намечен в предыдущих главах. Нам остается здесь только обобщить его и дополнить некоторыми новыми данными.

Основной вывод, который может быть сделан, заключается в том, что в большинстве случаев тенденция к образованию циклов обнаруживается там, где может идти речь о пятичленном цикле. К пятичленному циклу в этом отношении ближе всего подходит шестичленный, между тем как условия для образования семи- и восьмичленных циклов представляются во всяком случае менее благоприятными. Что касается до циклов с меньшим количеством звеньев (четырех- и трехчленных), то о них труднее высказать что-либо определенное. Однако в общем имеющиеся данные заставляют считать, что и в этих случаях условия для замыкания циклов являются менее благоприятными, нежели для пяти- или шестичленного цикла.[146]

1. Всего рельефнее только что формулированные правильности подтверждаются на комплексных соединениях диаминов. Все перечисленные выше устойчивые и характерные металлические производные диаминов относятся к диаминам 1,2 и, следовательно, к случаю с пятичленным циклом.

[145] Мы имеем в виду только те случаи, в которых кислотный остаток занимает две координационные сферы. (Под двумя координационными сферами Л. А. Чугаев понимал два координационных места. — *Прим. ред.*).

[146] См. комментарии, с. 448. — *Прим. ред.*

При обзоре описанных нами диаминовых производных сукцинимид-никеля весьма резко выступает ясно выраженная тенденция к образованию циклических комплексов шестерного типа для 1,2- и 1,3-диаминов (5- и 6-членный цикл) и отсутствие такой тенденции у 1,4- и 1,5-диаминов (7- и 8-членные циклы).

Можно легко убедиться, что в растворах различных солей никеля: $NiCl_2$, $NiBr_2$, $NiSO_4$ и пр., как пента-, так и тетраметилендиамин дают только осадок гидрата закиси никеля, нерастворимый в избытке реактива.

Между тем не только 1,2-диамины (этилендиамин, пропилендиамин, бутилендиамин CH_3—CH—CH—CH_3), но и 1, 3-диамины (триметилендиамин) дают в этих условиях прозрачные растворы фиолетового или фиолетово-розового цвета.



Никелевые производные триметилендиамина еще не описаны, и потому мы в дополнение к сказанному раньше (гл. I) приводим описание одного из наиболее характерных сюда относящихся соединений — роданистой соли $Ni2Tr(SCN)_2$.

Соединение это получается при осаждении роданистым калием или аммонием раствора хлористого никеля, к которому предварительно был прибавлен избыток триметилендиамина. Перекристаллизованное из горячей воды вещество представляет собой длинные тонкие призмочки или иголочки бледно-лилового цвета. В холодной воде оно довольно трудно растворимо, несколько лучше в горячей.

Анализ препарата, отжатого между листами пропускной бумаги, дал такие результаты:

0.1600 г вещества потребовали при титровании 0.09726 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1894 г » » » » 0.1142 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1492 г » дали 0.0723 г $NiSO_4$
0.1166 г » » 0.03043 г N по Кьельдалю

	Получено, %	Требуется для $C_8H_{20}N_6S_2Ni$, %
Ni	18.38	18.16
N	26.10	26.06
OH-ионов	21.08; 20.91	21.05

Определение молекулярной электропроводности (при 25°) дало цифры, близкие к норме для комплексной соли, диссоциирующей на 3 иона:

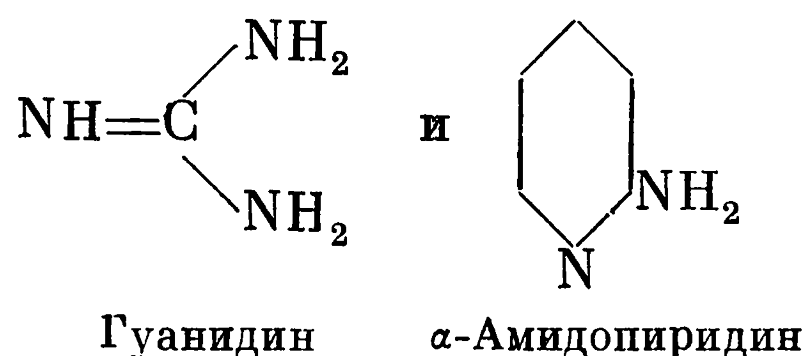
v	μ
1000	235.7
2000	260.0

Эти данные заставляют приписать соединению $Ni2Tr(SCN)_2$ координационную формулу [Ni2Tr] $(SCN)_2$, в которой координационное число внутренней сферы принимается равным 4.

Мы имеем здесь полную аналогию с производным этилендиамина, уже описанным в цитированной нами работе, вышедшей из лаборатории Вернера, [Ni2En] $(SCN)_2$.

Таким образом, судя по только что приведенным данным, 1,3-диамины, по-видимому, действительно примыкают по способности к образованию комплексов к 1,2-диаминам.

Теперь естественно возникает вопрос, существует ли тенденция к образованию устойчивых комплексов циклического характера также и для 1,1-диаминов? На этот вопрос, по-видимому, следует ответить отрицательно.[147] По крайней мере, два 1,1-диамина, ближе изученные нами в указанном отношении



Гуанидин α-Амидопиридин

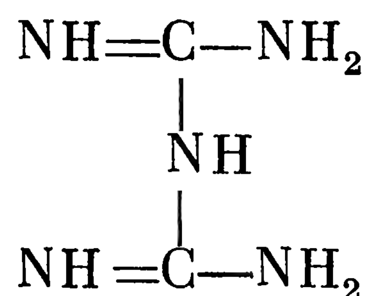
не дали положительных результатов (с солями никеля и меди).

Гуанидин хотя и дает двойные соединения с медными солями, однако соединения эти легко разлагаются при действии кислот, даже слабых, и подвергаются гидролитической диссоциации (с выделением $Cu(OH)_2$) в разведенных водных растворах.

Для α-амидопиридина [148] нам вообще не удалось получить сколько-нибудь характерных металлических производных.

2. К 1,2-диаминам примыкает целый ряд других соединений, содержащих амидные группы в 1,2- или в 1,3-положении. Многие из числа таких соединений дают характерные и устойчивые комплексы с солями тяжелых металлов, и в этих комплексах, по аналогии с диаминами, весьма вероятным является допущение пяти- или шестичленных циклов.

Сюда относятся описанные Смолкой, Эмихом и др.[149] металлические Cu, Ni, Co) производные бигуанида



а также замещенных бигуанидов.

[147] Исключительное положение среди диаминов занимает гидразин N_2H_4, для которого Курциус и Шрадер приготовили и описали соединение $[Ni3N_2H_4]SO_4$ и другие аналогичные. Но соединения эти нерастворимы в воде, так что нет возможности судить о их молекулярном весе. Во всяком случае, они менее устойчивы, нежели комплексы, например, этилендиамина. Соответственно этому и анализ их дал цифры, заметно уклоняющиеся от теории. Фенилгидразин дает ряд соединений, в которых он функционирует в качестве моноамина. (В настоящее время нет ни одного достоверного факта, который бы свидетельствовал о способности гидразина образовывать в комплексе трехчленный цикл. — *Прим. ред.*).

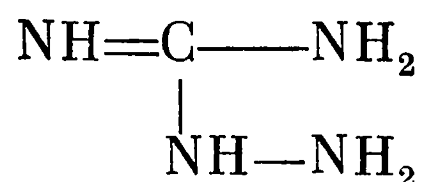
[148] Опыты с α-амидопиридином были произведены по моему предложению студентом Я. С. Суреньянцем.

[149] Monatsh. Chem. 1884, 4, 388, 395, 815; 1888, 9, 227.

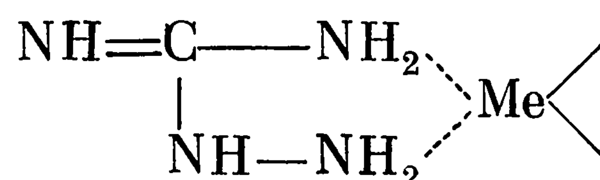
Соединения эти представляют собой сильные основания и образуют с кислотами весьма устойчивые соли; последние содержат по две молекулы бигуанида на каждый атом металла и окрашены в характерные цвета: красный для меди, желтый для никеля и пр.

Если принять, что с металлом непосредственно соединяются только амидные группы, то представляется довольно вероятным, что строение металлических производных бигуанида соответствует координационной формуле $[Me4a]X_2$ и что в каждой комплексной молекуле имеется по 2 шестичленных цикла.

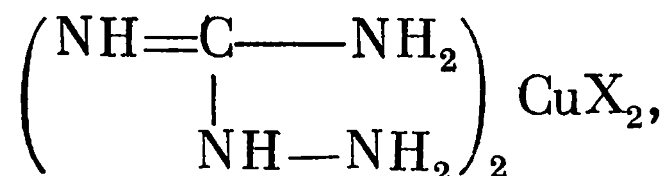
Сходным образом может быть формулировано и строение металлических дериватов амидогуанидина



в котором амидные группы стоят при двух соседних атомах (C и N) и, следовательно, могут дать начало пятичленному кольцу:

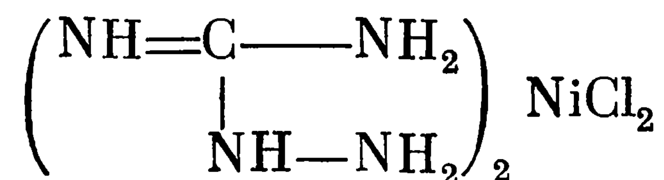


Тиле, открывший амидогуанидин,[150] описал ряд медных соединений



окрашенных в фиолетово-красный цвет.

Мною приготовлено характерное никелевое соединение, построенное по тому же типу



и окрашенное в красно-бурый цвет. Получается оно сливанием растворов хлористоводородного амидогуанидина и $NiCl_2$ и осторожным добавлением едкой щелочи или аммиака.

Анализ:

0.1800 г вещества дали 0.1000 г $NiSO_4$
0.2038 г » при титровании (индик. конго) потребовали 0.07142 г H_2SO_4

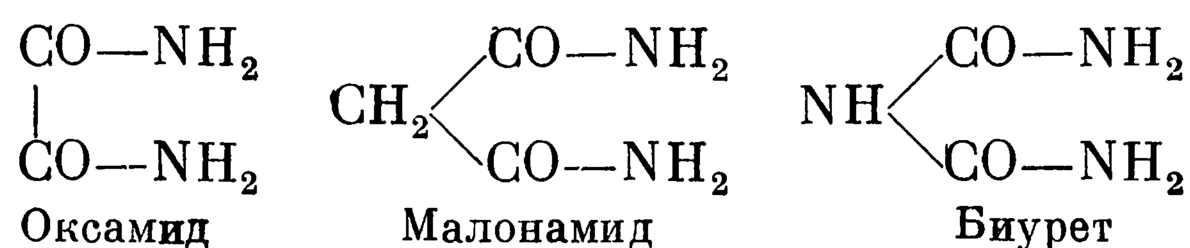
	Получено, %	Требуется для $C_2H_{12}N_8Cl_2Ni$, %
Ni	21.07	21.12
OH-ионы. .	12.15	12.24

[150] Lieb. Ann., 1892, **270**, 22.

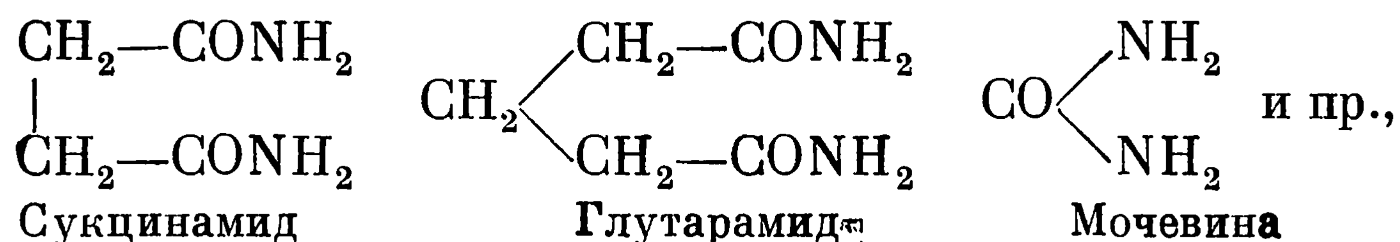
Вещество представляет собой микроскопические иголочки, трудно растворимые в воде.

Едва ли не к той же категории соединений, к которой принадлежат металлические производные бигуанида и его замещенных, а также амидогуанидина, относятся и те окрашенные в красивые оттенки красного и фиолетового цвета продукты, которые обусловливают так называемую биуретову реакцию, наблюдаемую при действии медных солей и щелочи на белковые вещества, на биурет и на целый ряд других соединений более простого строения. Не останавливаясь подробно на этом предмете, ибо он составит тему отдельной статьи,[151] мы ограничимся здесь только приведением основных доводов в пользу нижеизложенного взгляда на строение металлических производных биурета. По данным Шиффа,[152] биуретову реакцию дают вещества, содержащие две $CONH_2$, $CSNH_2$ или $—C\begin{smallmatrix}\nearrow NH \\ \searrow NH_2\end{smallmatrix}$ группы, в непосредственном соседстве друг с другом или разъединенные какой-либо третьей группой (CH_2, NH и пр.).

Таковы, например, следующие соединения:



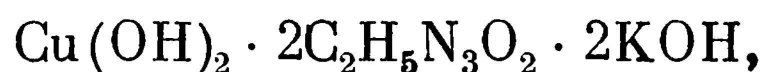
Наоборот, такие соединения, как



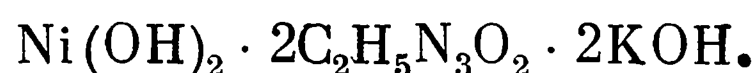
биуретовой реакции не дают.

Следует еще заметить, что с солями никеля вещества, дающие биуретову пробу (медную), образуют соединения ж е л т о г о цвета, по составу совершенно аналогичные соответствующим медным производным.

Согласно Шиффу, состав этих соединений (мы даем его для биурета) выражается следующими формулами:



$$Cu(OH)_2 \cdot 2C_2H_5N_3O_2 \cdot 2KOH,$$



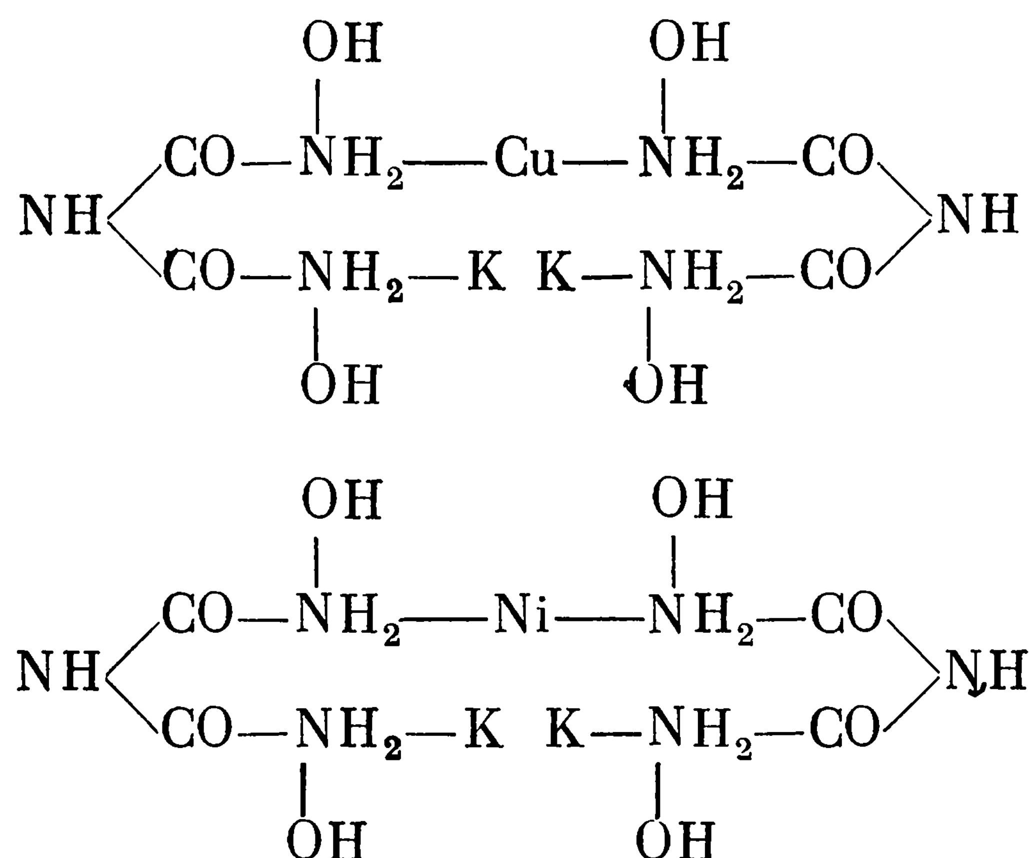
$$Ni(OH)_2 \cdot 2C_2H_5N_3O_2 \cdot 2KOH.$$

Шифф так формулирует вероятное строение этих веществ, оставаясь при этом на почве обычных структурнохимических (атомических) представлений:

---

151 См. статью 5 наст. изд. — *Прим. ред.*

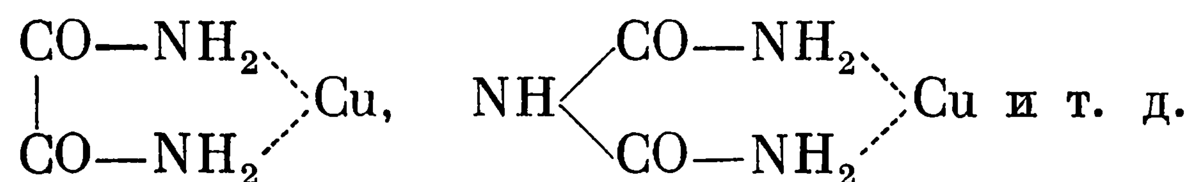
152 Lieb. Ann., 1898, 299, 236.



Но едва ли такая формулировка может считаться правдоподобной. Помимо того что сам способ комбинации атомов N, K и Cu(Ni), предполагаемый Шиффом, является совершенно необычным и лишенным аналогий, характер вышенаписанной формулы вовсе не объясняет, почему именно только амиды со строго определенным расположением группировок $CONH_2$ дают характерные металлические соединения.

Гораздо нагляднее представится химическая природа биуретовых соединений, если признать их за соединения комплексные и формулировать их с точки зрения теории Вернера.

В таком случае каждой молекуле биурета (и его аналогов) пришлось бы приписать по 2 координационных места и вместе с тем допустить наличность непосредственной связи между азотом NH_2-групп и атомом меди или никеля:



При этом, очевидно, должны образоваться циклы пяти- и шестичленные; между тем при сукцинамиде, например, должен был бы образоваться семичленный, при глутарамиде — восьмичленный цикл. С развитой нами точки зрения, именно потому в обоих последних случаях и не образуются соответствующие комплексные соединения.

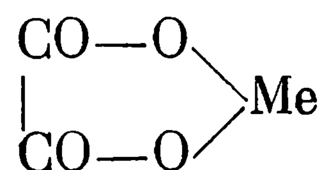
Что касается до входящей в состав «биуретовых соединений» едкой щелочи, то, не останавливаясь здесь на вопросе о способе связи ее с остальными компонентами комплекса, мы укажем только на ее вероятную химическую роль. Эта роль, по нашему мнению, заключается в повышении слишком слабо выраженных основных свойств амида.

Действительно, соединения, без участия щелочи дающие сходные по характеру комплексы: бигуанид и замещенные бигуаниды, 1,2- и 1,3-диамины, амидогуанидин и т. д., являются соединениями резкоосновного

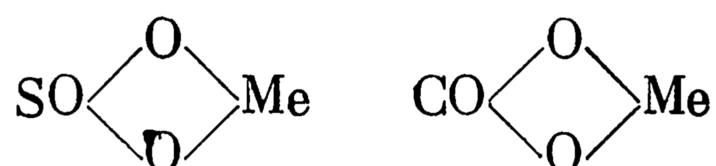
(частью даже щелочного) характера. Наоборот, оксамид, биурет и т. п. тела представляются почти нейтральными. Естественно, что здесь для осуществления аналогичных условий при образовании комплексов необходимо участие посторонней щелочи. Подобные примеры нередко встречаются среди различных других комплексных соединений.

Наконец, известную аналогию с только что рассмотренным рядом разнообразных соединений, содержащих NH_2-группы в 1,2- или 1,3-положении, представляют металлические производные α-диоксимов и 1,2-амидоксимов. Мы видели, что в этих соединениях весьма вероятным представляется наличность пяти- (или может быть шести) членного кольца. Сильно выраженная тенденция к образованию этих соединений получает, с нашей точки зрения, достаточное теоретическое оправдание. Вместе с тем становится понятной причина, по которой 1,3- и 1,4-диоксимы, 1,1- и 1,3-амидоксимы не дают устойчивых и характерных комплексов.

3. Несколько сложнее, нежели в предыдущих случаях, представляются условия образования циклов в остатках кислотного характера. Правда, и здесь тенденция к образованию пятичленного цикла резко проявляется в изобилии устойчивых комплексных соединений, содержащих остаток щавелевой кислоты C_2O_4 в неионизированном состоянии. Во всех таких соединениях весьма вероятным является допустить присутствие цикла пятичленного



Но, с другой стороны, как мы уже упоминали выше, наблюдается также тенденция к замыканию четырехчленного цикла, например



Каких-либо определенных данных, позволяющих решить вопрос о том, какие соединения, с 5- или с 4-членным циклом, отличаются большей устойчивостью, в настоящее время не имеется. Также не имеется наблюдений над условиями образования комплексных соединений, содержащих циклы (в кислотном остатке), с числом звеньев больше пяти. Изучение этих вопросов представит несомненно большой интерес.

2. Влияние числа заместителей, стоящих при аминовом азоте

Мы обращаемся теперь к вопросу о том, какое влияние оказывает на способность амина принимать участие в образовании комплексных соединений число углеводородных радикалов, стоящих в нем при азоте.

Вопрос этот, в сущности, очень старый.[153] Как известно, Гофман, Рейзе и др. предполагали, что можно рассматривать металлоаммиачные соединения как продукты замещения водородов в аммонийном радикале металлом, частицами аммиака и пр.

С точки зрения этой гипотезы, разумеется, весьма важно было установить, сохраняют ли третичные амины, не содержащие при азоте свободных водородов, могущих подвергаться замещению, способность к образованию комплексных соединений.

Вопрос этот и был решен в положительном смысле сначала Иергенсеном для пиридина, а затем и для некоторых других третичных аминов.

В частности, для аминов жирного ряда, по мнению Ляховича, также не существует разницы между первичными, вторичными и третичными аминами: все они вступают в двойные соединения с хлористым цинком, а также и с солями других тяжелых металлов.

Однако условия, в которых производил свои опыты этот автор, заставляют усомниться в верности его выводов: Ляхович считал за двойное соединение всякий осадок, происходящий в растворе металлической соли от прибавления амина.

Но очевидно, что этот критерий является совершенно неудачным: в осадок выпадает не комплексное соединение, а гидрат окиси данного металла или его основная соль; таково будет, конечно, действие и всякой другой щелочи. Правда, по опытам проф. В. Курилова и др.,[154] осадки гидратов могут заключать некоторое неопределенное количество основания в слабосвязанном (абсорбированном) состоянии, но это обстоятельство нисколько не меняет сути дела. В тех случаях, где прибавление основания к раствору соли дает такого рода (почти всегда аморфные) осадки неопределенного состава, можно разве только говорить о весьма неустойчивых комплексах, в условиях опыта уже подвергающихся далеко идущему гидролизу. Приравнивание же этих случаев к образованию нормальных комплексов, устойчивых в условиях опыта и обладающих вполне определенным составом, очевидно, является невозможным: мы знаем, что как раз, наоборот, растворение гидратов $Me(OH)_n$ в том или другом азотистом основании является чаще всего признаком образования комплексов.

Как уже было указано в I главе нашего труда, изучение взаимодействия куприсукцинимида с органическими аминами обнаружило существование вполне определенной зависимости между химической природой амина и его способностью к образованию комплексов.

Только первичные амины оказались обладающими безусловной способностью давать продукты присоединения типа $Su_2Cu \cdot 2a$, тогда как эта способность является значительно ослабленной у вторичных

[153] Литературу см.: Reitzenstein F. Amoniak, Pyridin-Salze und Hydrate bivalenter Metalle. Würzburg, 1898.

[154] Курилов В. К учению об аммиакатах в связи с общей классификационной проблемой в химии. Екатеринослав, 1905.

аминов и почти совершенно исчезает у третичных. Исключение составляют только некоторые гетероциклические амины с азотом в пиридиновом ядре, которые ведут себя как амины первичные.

Существование подобной правильности в ряду сукцинимидных производных меди естественно вызвало желание проверить справедливость ее для других случаев и выяснить, в какой степени она поддается обобщению.

Обращаясь прежде всего к литературным данным, мы видим, что те отрывочные указания, которые существуют на этот счет, в общем согласуются с упомянутой правильностью, по крайней мере, поскольку дело идет о комплексных соединениях, образуемых солями тяжелых металлов с аминами.[155]

Между тем как для первичных аминов жирного ряда способность вступать в комплексные соединения с солями тяжелых металлов MeX_n по общей схеме $MeX_n \cdot ma$ (где X — кислотный остаток, a — амин, n — атомность металла Me и m — некоторый коэффициент) представляет довольно обычное явление, мы почти не находим указаний в литературе [156] на существование подобных соединений для вторичных и особенно для третичных аминов.

Такое отношение вторичных и третичных аминов является тем более замечательным, что существуют весьма многочисленные примеры двойных соединений другого рода, соединений, в которых соли тех же аминов комбинируются с солями тяжелых металлов. В этом случае органическое основание входит в состав замещенного аммонийного радикала, функционирующего в качестве аниона, и потому не участвует в образовании «нейтральной части» комплекса.

В некоторых случаях существуют и более определенные указания на отсутствие у третичных аминов ясно выраженной тенденции к комплексообразованию, наличность которой может быть в соответствующих случаях доказана для аминов первичных. Вторичные амины в этих случаях, по-видимому, занимают промежуточное положение.

Так, по Лангу и Карсону,[157] этиламин, подобно аммиаку, при низкой температуре соединяется с безводным хлорным хромом и дает соединение $CrCl_3 5C_2H_5NH_2 \cdot H_2O$,[158] между тем как диметиламин и триметиламин, а равно диэтиламин и триэтиламин не вступают в реакцию.

Подобным же образом, по данным Гофмана и Марбурга,[159] при действии этиламина на $HgCl_2$ в водном растворе получается соединение $HgCl_2 \cdot 2C_2H_5NH_2$, аналог «плавкого преципитата» $HgCl_2 \cdot 2NH_3$.

---

[155] Магнийорганические соединения типа RMgX и пр. дают соединения и с третичными аминами (В. Челинцев).

[156] См., например: Beilstain F. Handbuch der organischen Chemie. (Более подробной ссылки Л. А. Чугаев не дает. — *Прим. ред.*).

[157] J. Amer. Soc., 1904, 26, 758.

[158] Соединению этому (пурпуреосоли) авторы без достаточных оснований придают удвоенную формулу: $Cr_2Cl_6 \cdot 10C_2H_5NH_2 \cdot 2H_2O$. (При повторном издании (ЖРФХО, 1909, 41, 263) это соединение названо Л. А. Чугаевым розеосолью. — *Прим. ред.*).

[159] Lieb Ann., 1899, **305**, 191.

Диметиламин дает аналогичное соединение, но с содержанием амина вдвое меньшим $HgCl_2 \cdot NH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ и притом только в алкогольном растворе; в водном же растворе получается двойное соединение с хлористоводородным диметиламином: $Hg_3Cl_2O_2 \cdot NH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} \cdot HCl$.

Наконец, триметиламин в спиртовом растворе дает соединение, еще более бедное амином: $3HgCl_2 \cdot 2N\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}$, вполне разлагающееся при действии воды.

По замечанию авторов, в данном случае по мере увеличения числа заместителей амины все более удаляются от типа аммиака и в них начинает преобладать характер простого основания.

Сюда же следует отнести и данные Герца,[160] согласно которым растворимость окиси цинка уменьшается при переходе от аммиака к первичным аминам и совершенно исчезает при переходе к аминам вторичным (например, диэтиламину).

Для ароматического ряда можно еще указать на данные Ляховича, согласно которым третичные анилины, например диметиланилин, не вступают в соединение с солями тяжелых металлов, с которыми легко реагируют соответствующие первичные амины: анилин, толуидины и пр.

Ввиду отсутствия в литературе указаний на систематические исследования в интересующем нас направлении мы произвели ряд предварительных опытов качественного характера с целью установить для целого ряда металлических солей характер тех аминов, с которыми они способны образовать комплексы. С этой целью нами были исследованы соли меди, серебра, платины и отчасти никеля.

Соли меди

Первичные амины дают с разведенными водными растворами $CuCl_2$ (1/10 н.) сначала голубовато-зеленый осадок гидрата $Cu(OH)_2$ (частью основной соли), который при дальнейшем прибавлении реагента растворяется с темно-синим цветом, характерным для куприминовых соединений. Прибавление избытка воды к такому раствору вызывает гидролиз и выпадение осадка.

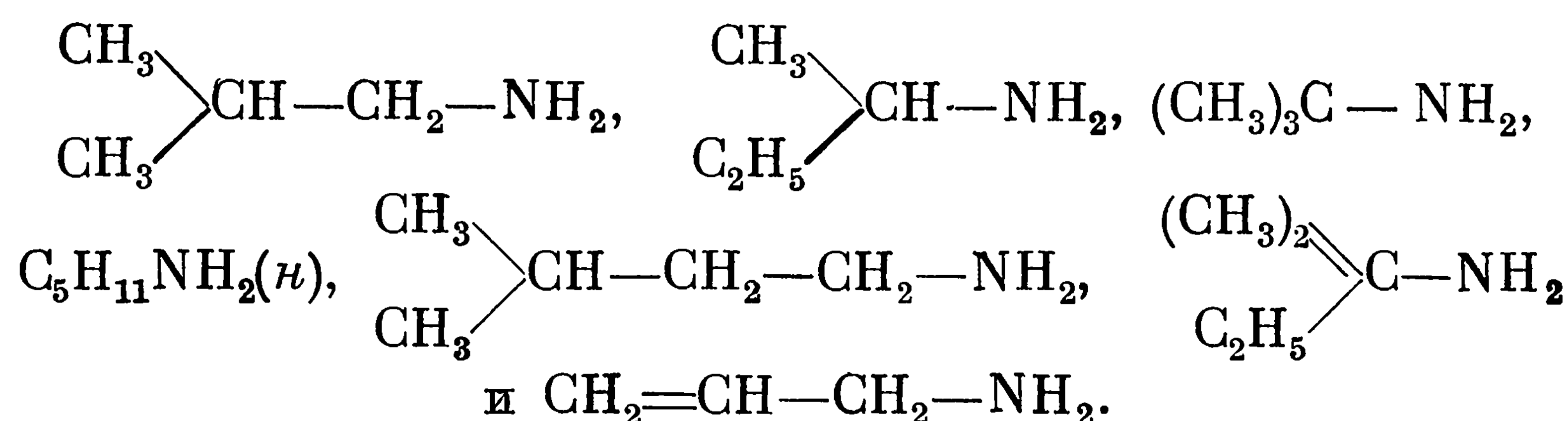
Следующие амины были испытаны нами с только что указанным результатом:



CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $C_3H_7NH_2$ (*н* и *изо*), $C_4H_9NH_2$ (*н*),

---

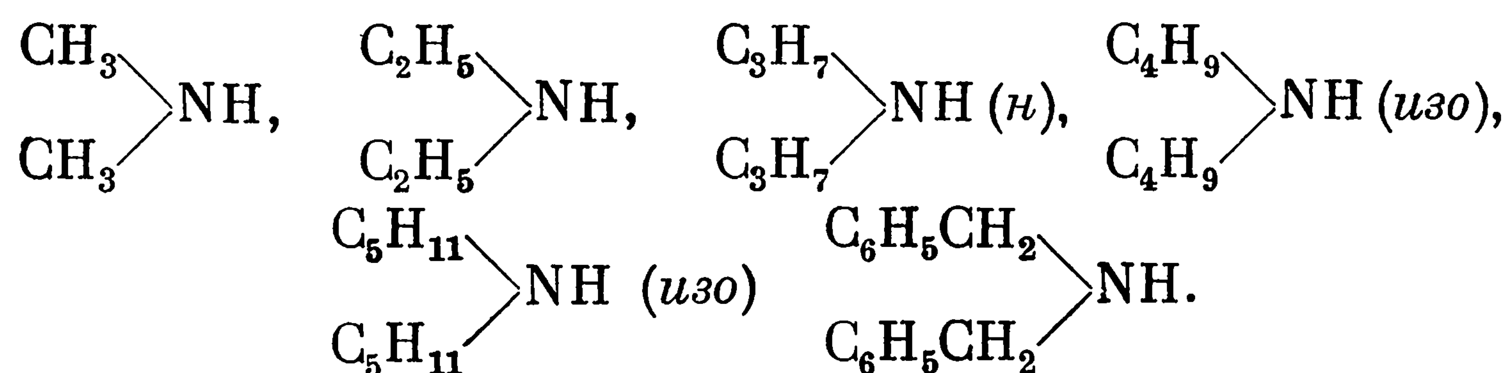
[160] Herz W., Z. anorg. Chem., 1901, **26**, 90; 1902, **30**, 280.



Для некоторых высокомолекулярных аминов (камфиламина, фенхиламина, туйиламина) образующееся купраминовое соединение не переходит в раствор непосредственно, а только после прибавления алкоголя.

В вышеупомянутых темно-синих растворах присутствие купраминовых соединений легко может быть обнаружено прибавлением сукцинимида, который вызывает выпадение характерных кристаллических осадков описанных нами выше соединений диаминового ряда $(Su)_2Cu \cdot 2a$. Подобно $CuCl_2$ ведут себя и другие соли окиси меди, например $CuSO_4$. Для дитионовомедной соли были получены с целым рядом первичных амидов: $C_2H_5NH_2$, $C_3H_7NH_2$, $C_4H_9NH_2$ (*изо*), $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$ и пр. — характерные кристаллические комплексы сине-фиолетового цвета. Состав этих соединений пока еще не установлен.

Существенно иные результаты получились с вторичными аминами. В первую фазу реакции здесь также получается осадок гидрата $Cu(OH)_2$, но лишь незначительная часть его переходит в раствор от прибавления избытка реактива. При высших аминах в раствор переходят только следы меди. Таким образом, тенденция к образованию комплексов является ничтожной. Исследованы были следующие амины:



Различные соли меди: $CuCl_2$, $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, CuS_2O_6 и пр. — ведут себя в этом отношении совершенно одинаково.

Третичные амины, подобно предыдущим, дают в водных растворах $CuCl_2$ и других солей окиси меди осадок гидрата $Cu(OH)_2$, который, однако, совсем не растворяется в избытке реактива. Такое отношение было установлено для следующих аминов: $(CH_3)_3N$, $(C_2H_5)_3N$, $(C_3H_7)_3N$ (*н*), $(C_4H_9)_3N$ (*изо*), $(C_5H_{11})_3N$ (*изо*), далее для диметилментиламина, дипропилментиламина, дибутилментиламина (*н.*) и диметилтуйиламина. Если опыт проделать с триметиламином и жидкость вместе с осадком гидрата оставить на сутки при обыкновенной температуре, то $Cu(OH)_2$ теряет воду и переходит в черную окись меди CuO. К сказанному добавим, что комплексных соединений $CuCl_2$ с третичными аминами не удается получить и в спиртовом растворе.

Третичные амины с пиридиновым ядром в частице (пиридин, хинолин) в противоположность алифатическим весьма легко реагируют с солями меди: соответствующие соединения давно известны и получены [161] Лангом, Иергенсеном, Ляховичем, Гросманом и др.

Соли серебра

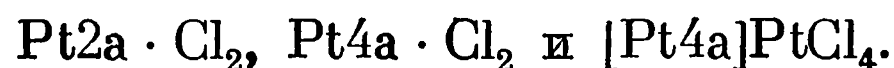
Водные растворы $AgNO_3$ относятся к алифатическим аминам, в общем таким же образом, как и растворы медных солей. Прибавление небольших количеств амина вызывает появление черного осадка Ag_2O, который весьма легко растворяется в избытке первичных аминов, хуже в том случае, если взятый амин вторичный и еще хуже (в незначительных количествах), если амин третичный.

Разница здесь не столь резко выражена, как для солей меди, но все же существование ее не подлежит никакому сомнению. Аналогичным образом относится к аминам различного замещения и хлористое серебро. В присутствии первичных аминов осадок $AgCl$ легко переходит в раствор, между тем как третичные амины относятся совершенно индифферентно.

Соединения серебряных солей с пиридином: $AgNO_3 \cdot 2Py$, $AgNO_3 \cdot 3Py$ — были получены и описаны Иергенсеном.[162]

Соли платины

Благодаря прекрасным работам Иергенсена [162] мы знаем, что первичные амины: метиламин — этиламин и пропиламин при действии на хлороплатинит калия K_2PtCl_4 дают комплексные соединения, совершенно аналогичные аммиачным производным платины и принадлежащие к трем основным типам:



$$Pt2a \cdot Cl_2,\ Pt4a \cdot Cl_2 \text{ и } [Pt4a]PtCl_4.$$

Из числа третичных аминов Иергенсеном, по-видимому, был исследован только пиридин, для которого им и были получены весьма характерные соединения $Pt \cdot 2Py \cdot Cl_2$, $Pt \cdot 4Py \cdot Cl_2$ и пр.

Все попытки, предпринятые мною с целью получить соответствующие производные третичных аминов жирного ряда, дали отрицательный результат. Для сравнения я производил свои опыты параллельно с первичными и третичными аминами в следующих условиях.

0.5 г K_2PtCl_4 были растворены в 10 $см^3$ воды и по прибавлении весьма большого избытка испытуемого амина нагревались на водяной бане в маленькой колбочке Эрленмейера, покрытой часовым стеклышком.

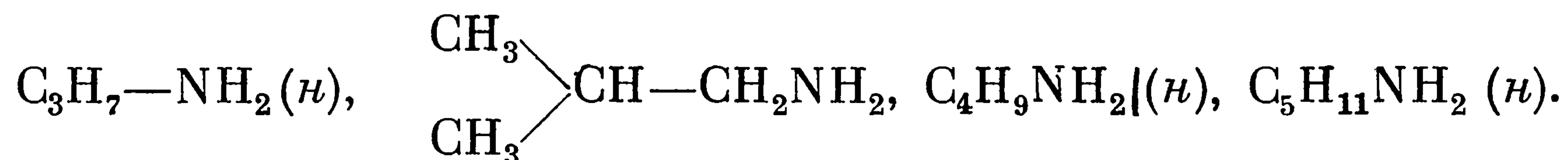
Если такой опыт поставить с метиламином, то уже через несколько (3—5) минут наступает полное обесцвечивание жидкости. Все количество платины при этом находится в растворе в виде диаминовой соли

[161] См.: Reitzenstein F. Loc. cit.; Grossmann H., Ber., 1904, 37, 559.
[162] J. prakt. Chem., N. F., 1886 [2], 33, 489.

$Pt \cdot 4CH_3NH_2Cl_2$,[163] которая и может быть обнаружена, если избыток амина удалить испарением или нейтрализовать кислотой и затем прибавить хлороплатинита. При этом получается зеленый мелкокристаллический осадок магнусовой соли $(Pt \cdot 4CH_3{-}NH_2)PtCl_4$.

Почти так же быстро реакция протекает с этиламином; в согласии с указаниями Иергенсена, раствор диаминового основания с K_2PtCl_4 дает здесь бледно-розовый кристаллический осадок соли Магнуса $(Pt4C_2H_5{-}NH_2)PtCl_4$.[164]

С тем же результатом были проделаны опыты еще для следующих аминов:


$C_3H_7{-}NH_2$ (*н*), $(CH_3)_2CH{-}CH_2NH_2$, $C_4H_9NH_2$ (*н*), $C_5H_{11}NH_2$ (*н*).

Для трех последних платозаминовые соединения[165] до сих пор еще не были получены. Мы приведем их описание в отдельной статье.[166]

Существенно иные результаты были получены в тех же самых условиях с третичными аминами. Так, с триметиламином и с триэтиламином после кратковременного (3—5 мин) нагревания на водяной бане почти вся платина выпадает из раствора в виде аморфного черного осадка, представляющего собой металлическую платину, быть может, с примесью азотной платины, о которой упоминает Иергенсен.[167]

Фильтрат от этого осадка содержит платину разве только в виде следов. Очевидно, при этом имеет место восстановление. При триэтиламине жидкость обнаруживает ясный запах альдегида.

Сходным образом, только гораздо медленнее, протекает реакция при комнатной температуре. Часов через 10 жидкость не показывает еще заметного изменения в цвете, а затем постепенно происходит выпадение черного осадка и обесцвечивание раствора.[168]

---

[163] Выделения зеленой соли Магнуса, образующейся в условиях, в которых работал Иергенсен, при этом не происходит. (Здесь Л. А. Чугаев употребляет устаревший, иергенсеновский, термин «диаминовая» соль, хотя эти соединения по современной номенклатуре относятся собственно к тетраминовому ряду $[Pt4a]X_2$. — *Прим. ред.*).

[164] Указанная соль является собственно аналогом соли Магнуса, поскольку последняя представляет собой хлороплатинит (хлороплатоат) платотетраммина $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. — *Прим. ред.*

[165] Платозаминовыми соединениями Иергенсен называл диамины двухвалентной платины. — *Прим. ред.*

[166] Материалов, посвященных этому вопросу, в опубликованных статьях и архиве Л. А. Чугаева обнаружено не было. — *Прим. ред.*

[167] Loc. cit. (До настоящего времени состав так называемой азотной платины не выяснен. — *Прим. ред.*).

[168] В аналогичных условиях (т. е. при обыкновенной температуре) амиламин $(CH_3)_3C{-}NH_2$ и туйиламин $C_{10}H_{17}NH_2$ дали труднорастворимые кристаллические осадки, отвечающие составу $Pt \cdot 2a \cdot Cl_2$. Редукция при этом не имеет места.

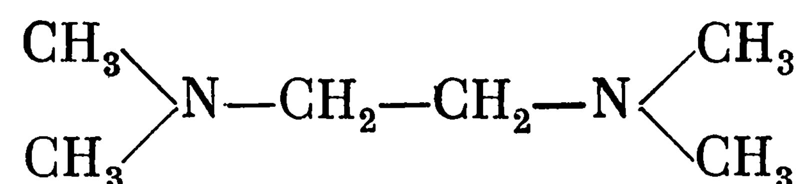
Попытки получить платозаминовые соединения из высших третичных аминов также окончились неудачей.[169]

Соли никеля

Соли никеля дают сравнительно устойчивые комплексы с аммиаком: осадок гидрата $Ni(OH)_2$ растворяется в избытке NH_3. В метиламине $Ni(OH)_2$ уже растворяется с трудом и почти совсем не растворяется в этиламине, а равно и в других первичных аминах с более высоким молекулярным весом. Также не удается получить комплексов со вторичными и третичными аминами.

Таким образом, для солей никеля разница между моноаминами различного замещения не может быть прослежена. Зато весьма характерным представляется следующее наблюдение, касающееся диаминов.

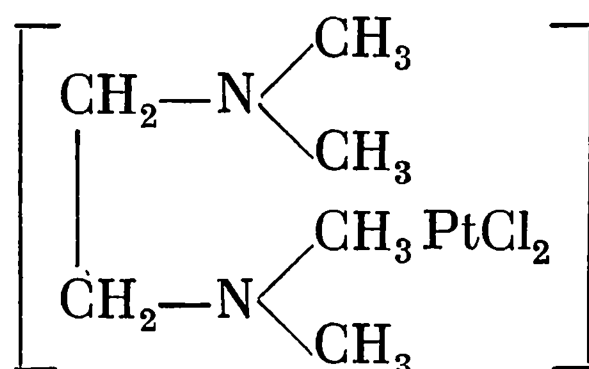
Этилендиамин и его гомологи, как мы уже упоминали, дают с солями никеля характерные и весьма прочные соединения типа $[Ni3En]X_2$. Между тем, по опытам студ. Я. С. Суреньянца, тетраметилэтилендиамин



приготовленный из этилендиамина и формальдегида по способу Эшвейлера,[170] в растворах никелевых солей образует только осадок гидрата $Ni(OH)_2$, который совершенно нерастворим в избытке реактива. Таким

---

[169] Отношение вторичных аминов является еще недостаточно выясненным. Существующие соединения с $PtCl_2$ получены Кефодом и Иергенсеном (цит. по: Иергенсен, Z. anorg. Chem., 1906, 48, 374); судя по описаниям последнего автора, они отличаются меньшей степенью прочности, нежели производные первичных аминов. (Вопрос о возможности получения комплексных соединений с третичными алифатическими аминами очень волновал Л. А. Чугаева, и он неоднократно возвращался к нему в своих исследованиях. В архивах Л. А. Чугаева сохранилась неопубликованная работа студента В. Г. Грудницкого, выполненная под его руководством, в которой был синтезирован комплекс платины (II) с тетраметилэтилендиамином



(См.: Замяткина В. М., Кукушкин Ю. Н., Макареня А. А. Лев Александович Чугаев. Л., 1973, с. 92). В работе: Кукушкин Ю. Н., Пахомова И. В., Калюкова Е. Н., ЖОХ, 1974, 44, 16 — в ацетоновой среде был синтезирован комплекс платины (II) с триэтиламином $[Pt\ (ДЭСО)\ N\ (C_2H_5)_3Cl_2]$, где ДЭСО — диэтилсульфоксид. В водном растворе в аналогичных условиях образования данного комплекса не происходило. — *Прим. ред.*).

[170] Ber., 1905, 38, 880.

образом, замещение водородов метильными группами практически уничтожает тенденцию к образованию комплексов, столь резко выраженную в первичном диамине.

Хотя факты, приведенные на предыдущих страницах, и нуждаются в дальнейшем подтверждении, особенно с количественной стороны, однако уже теперь основной вывод, из них вытекающий, представляется достаточно ясным. Не может подлежать сомнению существование некоторой общей зависимости между числом заместителей, состоящих при азоте данного амина, и прочностью комплексов, образуемых этим последним с солями тяжелых металлов.

Слабее всего, по-видимому, влияет при этом замещение первого аммиачного водорода (переход от аммиака к первичным аминам),[171] сильнее всего — замещение последнего водорода и переход к третичным аминам.

Каким же ближайшим свойством аминов различного замещения определяется существование такой зависимости? С точки зрения прежних воззрений Ляховича и др., казалось бы, основным фактором этого рода должна являться жадность аминов, как оснований. Легко, однако, доказать, что это не так. С одной стороны, существуют комплексные соединения, в которых элементы аминов могут быть замещены сполна или отчасти молекулами нейтрального характера (воды, сульфидов и пр.). С другой стороны, для самих аминов вовсе не существует прямой зависимости между химической энергией оснований и прочностью комплексов,[172] ими образуемых. Так, нередко случается, что способностью образовать устойчивые комплексы обладают амины с весьма различной константой сродства,[173] например хинолин и аммиак, пиридин и метиламин и пр. Существуют также амины, весьма близкие друг к другу по величине константы и в то же время показывающие весьма различное отношение к образованию комплексных соединений (например, этиламин и трипропиламин).[174]

Можно также спросить себя, не существует ли некоторой связи между прочностью комплексов и теплотами нейтрализации соответствующих аминов.

Просматривая теплоты нейтрализации для алифатических аминов различного замещения, мы находим как бы подтверждение этой мысли:

---

[171] Ослабление способности к комплексообразованию, происходящее вследствие такой замены, наблюдается в случае солей никеля, а также для кобальтиаков.

[172] Что химическая энергия основания не играет решающей роли при оценке прочности комплексов, показал также Эйлер (Ber., 1904, 37, 1704). (Под «химической энергией оснований», по-видимому, имеется в виду сила оснований. — *Прим. ред.*).

[173] Под «константой сродства» понимается константа диссоциации оснований. — *Прим. ред.*

[174] Данные см.: Bredig G., Z. phys. Chem., 1894, 13, 289; Goldschmidt H., Salcher R. M., Z. phys. Chem., 1899, 29, 89.

Теплоты нейтрализации аминов HCl (1 мол.)[175]

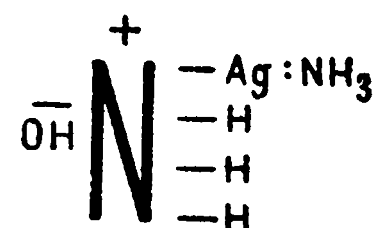
Радикал	Первичный амин	Вторичный амин	Третичный амин
CH_3	13.05	11.6	8.9
C_2H_5	13.2	12.4	9.8
C_3H_7 (*н*)	13.8	13.5	—
C_4H_9 (*изо*)	14.0	13.2	—

Однако достаточно взглянуть на теплоту нейтрализации пиридина (Py, HCl)=5.1, чтобы убедиться в несостоятельности и этого предположения, тем более что сильноосновный пиперидин по устойчивости комплексов (с Ni и Cu) далеко оставляет за собой пиридин, между тем как теплота нейтрализации его значительно более, (Pip, HCl)=13.3.

Таким образом, не только для диаминов, но в равной мере и для моноаминов основные свойства аминного азота не могут считаться единственным фактором, определяющим степень прочности комплексов, ими образуемых. Очевидно, здесь играет роль еще какой-то другой фактор или совокупность факторов, природа которых до сих пор еще остается невыясненной.

Недавно Г. Эйлер[176] высказал предположение, что существенное значение может в данном случае иметь амфотерный характер некоторых азотистых соединений. По мысли этого автора, в комплексных металлоаммиачных соединениях наряду с атомными связями вступают во взаимодействие еще особые «амфотерные единицы сродства».

Вот как, например, представляет себе Эйлер строение комплексного основания $Ag\cdot 2NH_3(OH)$:



В этой формуле амфотерными связями обмениваются атомы серебра и азота.

Мы не будем входить в детальную критику этой гипотезы, до сих пор не получившей еще подробного развития и сколько-нибудь широкого приложения. Нельзя, однако, не отметить, что основной принцип, лежащий в ее основе, в общем гармонирует как с выведенными выше правильностями, так и вообще с целым рядом фактов, относящихся к условиям образования комплексных соединений.

С одной стороны, является понятным постепенное понижение тенденции к образованию комплексов по мере того как водороды аммиака замещаются алкогольными радикалами, если сделать довольно вероятное

---

[175] Berthelot M. Thermochimie. I. Paris, 1897, p. 699. (Теплоты нейтрализаций аминов — в больших калориях).

[176] Ber., 1904, **37**, 1704.

предположение, что при этом будет происходить постепенная утрата амфотерных свойств амина и замена их чисто основными.

С другой стороны, получает весьма правдоподобное объяснение и то своеобразное отношение, которым отличаются третичные амины пиридинового ряда.

Работы В. Марквальда [177] и других авторов показали, что атом азота в пиридиновом ядре, будучи основным по существу, благодаря известному соотношению с окружающими атомами сообщает этим последним особую подвижность и как бы слабокислые свойства. Такая двойственная природа теряется при переходе от пиридина к пиперидину, и, в согласии с этим, как уже было указано выше, тенденция к образованию комплексов соответственно понижается.

Наконец, с точки зрения Эйлера, бесспорно важное значение имеет и тот факт, что именно среди соединений, амфотерная природа которых едва ли подлежит сомнению (кислотные амиды и имиды, оксимы, амидокислоты и пр.), мы находили ряд тел, обнаруживающих большую тенденцию к образованию комплексов.

К числу таких соединений относятся, между прочим, ближе изученные в нашем труде: сукцинимид и другие имиды дикарбоновых кислот, далее, α-диоксимы и 1,2-амидоксимы, а также нитрозогуанидин, наконец, обширный класс соединений, дающих биуретову реакцию.

Будущие исследования, особенно количественные, должны будут пролить свет на этот интереснейший вопрос теории комплексных соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Фактическая часть настоящего исследования закончена.

На предыдущих страницах был описан ряд комплексных соединений, до сих пор еще не полученных и не бывших предметом изучения. Бóльшая часть этих последних относится к двум группам комплексов металлоаминового типа, весьма характерным и обширным по числу и разнообразию представителей: к производным органических имидов и к диоксиминам.

Ближайшее изучение этих соединений, а также некоторых других, примыкающих к ним по своему характеру привело нас к ряду выводов и обобщений, которые мы и считаем полезным кратко резюмировать в заключение нашего труда.

1. Имиды дикарбоновых кислот, обменивая 1 атом водорода на металлы: Cu, Ni или Ag, образуют атомные комплексы $(Su)_2Cu$, $(Su)_2Ni$, SuAg,[178] которые обладают способностью вступать в реакцию с аммиаком и аминами жирного ряда, образуя при этом характерные и сравнительно прочные двойные соединения, которые в наиболее типичном случае отвечают составу $(Su)_2Cu \cdot 2a$, $(Su)_2Ni \cdot 2a$, $SuAg \cdot a$.

---

[177] Ber., 1893, 26, 2187; 1894, 27, 1317; 1898, 31, 2496; 1900, 33, 1556.
[178] Формулы даны для частного случая — сукцинимида.

2. Рассматривая строение только что упомянутых двойных соединений с точки зрения координационной теории, мы должны прийти к заключению, что оно, по всей вероятности, отвечает неионизированному типу:



$$[(Su)_2Cu2NH_3],\ [(Su)_2Cu2Py],\ [(Su)_2Ni2CH_3NH_2]\ \text{и т. д.}$$

Наоборот, в растворе происходит процесс гидратации, приводящий к образованию типичных электролитов, $[CuNH_33H_2O](Su)_2$ и т. п.

3. Изучение комплексных соединений $(Su)_2Me\cdot 2a$, особенно медных, приводит к установлению определенной зависимости между химической природой данного амина и способностью его вступать в соединение с комплексом $(Su)_2Cu$.

Для алифатических аминов эта зависимость выражается в том, что способность к соединению в полной мере присуща только первичным аминам; для вторичных аминов она является сильно ослабленной, и почти совершенно отсутствует у третичных. Третичные амины с пиридиновым кольцом ведут себя подобно аминам первичным.

4. Особый интерес представляет случай присоединения к остатку $(Su)_2Ni$ диаминов жирного ряда. 1,2- и 1,3-диамины образуют при этом соединения с 3 или 2 частицами диамина на 1 атом никеля. Соединения эти легкорастворимы, проводят ток и окрашены в фиолетово-розовый цвет: $[Ni3En](Su)_2\cdot 2H_2O$, $[Ni3Pn](Su)_2$ и т. д. Наоборот, 1,4- и 1,5-диамины образуют вещества не вполне определенного состава и притом содержащие на 1 атом никеля 1 молекулу диамина. Соединения эти отличаются нерастворимостью, амфотерным характером и желтым цветом.

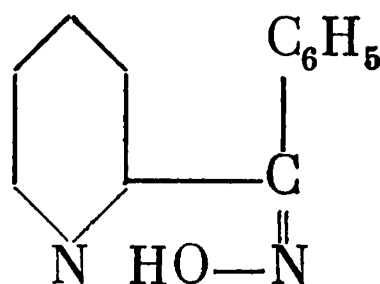
Сопоставление свойств этих двух типов комплексных соединений, содержащих остаток $(Su)_2Ni$, связанный с диаминами, позволяет предполагать существование глубокой разницы в их строении.

С точки зрения координационной теории, для соединений 1,2- и 1,3-диаминов является вероятным циклический характер, для 1,4- и 1,5-диаминов — строение с открытой цепью.

5. α-Диоксимы образуют с целым рядом тяжелых металлов VIII группы периодической системы: Ni, Pt, Pd, Cu, Fe, Co — весьма устойчивые комплексные соединения, отличающиеся характерными физическими свойствами (цвет, летучесть и пр.). Все эти соединения содержат один общий остаток D_2H_2, образующийся из двух молекул диоксима путем отнятия 2 атомов водорода. Диоксимы с другим положением оксимидных групп не образуют диоксиминов.

6. Диоксиминокобальтиаки типа $[Co2aD_2H_2]X$ по своим физическим свойствам и химическим превращениям представляют весьма близкую аналогию с тетрамминокобальтовыми основаниями $[Co4NH_3X_2]X$, особенно с флаво- и кроцеосолями $[Co4NH_3(NO_2)_2]X$. Равным образом соединения $[CoNH_3ClD_2H_2]$ и $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$ аналогичны тринитритотриамминкобальтиаку $[Co3NH_3(NO_2)_3]$, а плато- и палладодиоксимины $[PtD_2H_2]$ и $[PdD_2H_2]$ — соединениям типа соли Пейроне, II основания Рейзе и т. п.

7. На основании только что упомянутых аналогий и опираясь на амфотерный характер оксимов, следует признать, что в диоксиминах атомный комплекс D_2H_2 имеет двойственную функцию и одновременно играет роль кислоты и основания. Этот вывод вполне подтверждается отношениями к солям тяжелых металлов 1,2-амидоксимов, и в частности оксима α-бензоилпиридина



8. Атомный комплекс D_2H_2 в молекуле диоксиминов занимает четыре координационных места. Выводимые исходя из этого положения координационные формулы диоксиминов (особенно кобальтовых) вполне подтверждаются свойствами этих последних.

9. Соединения $[CoNH_3ClD_2H_2]$ и $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$ представляют собой типичные примеры немногочисленного класса неионизированных комплексных соединений (Anlagerungsverbindungen, по Вернеру), существование которых еще недавно совершенно отрицалось Иергенсеном.

10. Высокая степень устойчивости диоксиминов, по крайней мере отчасти, определяется их циклическим строением.

11. Из числа стереоизомерных α-диоксимов только те, которые соответствуют *син*-конфигурации, обладают способностью к образованию диоксиминов. Подобное же отношение показывают стереоизомерные оксимы α-бензоилпиридина.

12. Диметилглиоксим представляет собой характерный и весьма чувствительный реактив на никель.

13. В числе факторов, которыми определяется степень устойчивости комплексных соединений металламинового типа и тенденция к их образованию из компонентов, следует считать: а) наличность в комплексе циклической связи и б) число заместителей при аминовом азоте.

14. Для комплексных соединений целого ряда тяжелых металлов [Ni, Co, Pt, Cu etc.) наблюдаются следующие правильности.

Кольчатая группировка атомов, возникающая при образовании комплексного соединения, вообще говоря, повышает степень устойчивости этого последнего и способствует его образованию из компонентов.

Наибольшая тенденция к образованию кольчатых комплексов наблюдается в том случае, когда дело идет о возникновении 5-или 6- членных циклов.

В алифатическом ряду наибольшей способностью к образованию комплексов обладают аммиак и первичные амины, наименьшей — третичные амины. Вторичные амины занимают промежуточное положение.

Гетероциклические амины с пиридиновым ядром в частице по способности образовывать комплексы приближаются к первичным аминам жирного ряда.

СТАТЬИ

1907 | 1

НЕСКОЛЬКО ЗАМЕЧАНИЙ ОБ ОБРАЗОВАНИИ ЦИКЛОВ ПРИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИИ *

(*Из химической лаборатории Московского технического училища*)

Недавно в этом журнале [1] я опубликовал сообщение, в котором пытался установить зависимость между циклическим строением некоторых комплексных соединений и их устойчивостью.

В дополнение к этому сообщению я бы хотел сделать разъяснения о строении некоторых комплексных соединений, образование которых из компонентов сопровождается, как надо полагать, циклообразованием. Одновременно я бы хотел дополнить фактический материал, приведенный в упомянутом сообщении, некоторыми обобщениями.

I

Что касается соединений диаминов с некоторыми солями металлов, то прежде всего следует дополнить приведенные в первом сообщении факты следующими наблюдениями и литературными данными.

Различное поведение диаминов с различным положением аминогруппы было установлено А. Вернером [2] для ряда кобальта и П. Пфейффером [3] для некоторых хромиаков и было объяснено различными стереохимическими отношениями комплексных молекул.

Недавно Вернером и его учениками [4] были описаны соединения кобальта с триметилендиамином, например соли: $[Co2TrCl_2]X$, $[Co2TrBr_2]X$ и $[Co2Tr(NO_2)_2]X$. Тетра- и пентаметилендиамины, напротив, таких комплексных соединений не образуют.

Эти данные полностью согласуются с моими наблюдениями над соединениями никеля. Дальнейшие исследования в этой области полностью подтвердили мои прежние наблюдения и несколько расширили их.

---

* Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen. — J. prakt. Chem., 1907 [2] 76, 88. (Печатается по русскому переводу: Л. А. Чугаев. Избр. тр., т. I. М., 1954, с .148. — *Прим. ред.*).

[1] J. prakt. Chem., 1907 [2], 65, 153.

[2] Vortrag gehalten vor der Deutsch. Chem. Res. — Ber., 1907, 40, 61.

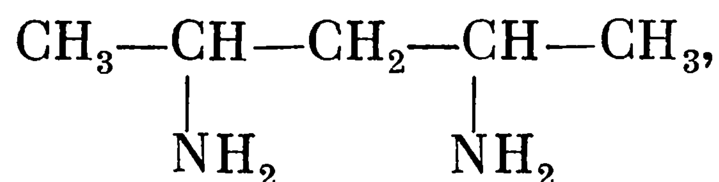
[3] Ber., 1903, 36, 1065.

[4] Ber:, 1907, 40, 22.

Из триметилендиаминовых соединений никеля, кроме характерного труднорастворимого роданида[5] диаминового ряда $[Ni2Tr](SCN)_2$, мною получен еще легкорастворимый сульфат $[Ni2Tr]SO_4$, обладающий характерной бледно-фиолетовой окраской. При действии избытка триметилендиамина образуется красно-фиолетовый сульфат триаминового ряда, очень неустойчивый, чем он отличается от прочных триаминовых соединений, образуемых 1,2-диаминами. Существует также вполне устойчивое производное основания $[Ni3Tr](OH)_2$, а именно хлороплатинит $[Ni3Tr]PtCl_4$, который легко может быть получен смешиванием водного раствора соли $NiCl_2$ с избытком триметилендиамина и последующим добавлением K_2PtCl_4.

Мною также получены триметилендиаминовые соединения платины и палладия. Они оказались, подобно производным этилендиамина, очень устойчивыми. Из числа более тщательно исследованных соединений платины удалось изолировать представителей следующих трех рядов: $[PtTrCl_2]$, $[Pt2Tr]Cl_2$, $[Pt2Tr]PtCl_4$.

Совершенно подобно триметилендиамину ведет себя, по крайней мере по отношению к солям никеля, также высший гомолог — 2,4-диаминопентан



существующий, по исследованиям Гарриеса и Гага[6], в двух стереоизомерных модификациях. Мной установлено совместно со студентом Карасевым,[7] что обе модификации диамина соединяются с солями никеля в отношении один атом никеля на две молекулы амина. Образующиеся при этом комплексы (подробно исследованы роданиды и сульфаты) отличаются различным содержанием кристаллизационной воды, растворимостью и т. п. и обнаруживают новый, своеобразный вид стереоизомерии среди комплексных соединений.

II

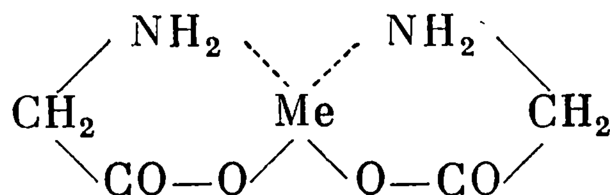
Из остальных[8] содержащих азот комплексных соединений я хочу здесь коротко упомянуть еще о некоторых производных α-оксимидокетонов

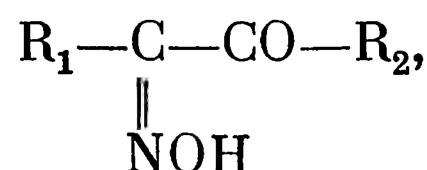
[5] Ber., 1906, 39, 3197; Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906, с. 133.

[6] Ber., 1899, 32, 1193.

[7] Работа не опубликована. — *Прим. ред.*

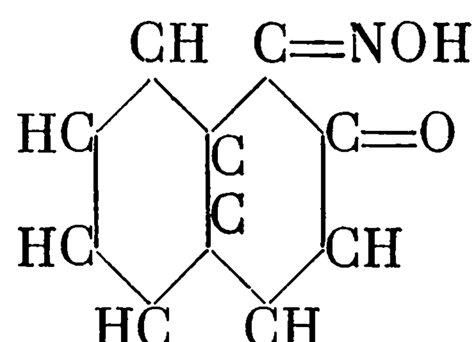
[8] В своем первом сообщении я принимал для солей меди и никеля α- и β-аминокислот строение





примыкающих в некоторых отношениях к описанным мной диоксиминам (металлические соединения 1,2-диоксимов).

Ильинский и Кнорре [9] давно описали своеобразные, отличающиеся большой устойчивостью металлические соли нитрозо-β-нафтола

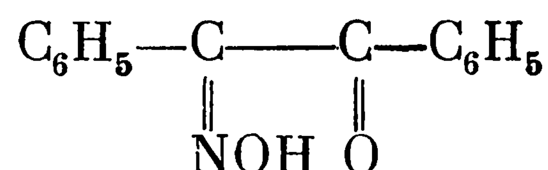


из которых особенный интерес представляет пурпурово-красное соединение кобальта $(C_{10}H_6ONO)_3Co$.

Менее устойчивое соединение никеля $(C_{10}H_6ONO)_2Ni$, как и соответствующие соединения трех- и двухвалентного железа [10], можно получить при действии нитрозо-β-нафтола на соединения этих металлов.

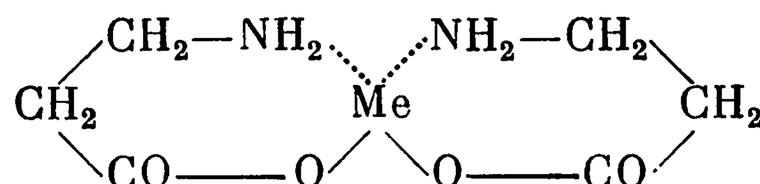
В настоящее время установлено, что способность образовывать такого рода очень устойчивые и не распадающиеся на ионы соединения — общее свойство α-нитрозокетонов, к которым принадлежит и открытый Ильинским нитрозонафтол.

Опыты, проведенные в нашей лаборатории, показали, что при смешении водно-спиртового раствора α-бензилмонооксима



с солью кобальта в присутствии избытка уксуснокислого аммония образуется кобальтовое соединение, совершенно аналогичное описанному Ильинским и Кнорре. Полученное нами соединение окрашено в коричнево-красный цвет, хорошо кристаллизуется и по своей устойчивости мало

или



Здесь следует еще раз подчеркнуть, что это мнение принадлежит Лею (Z. Elektrochem., 1904, 10, 954), который впервые его опубликовал и обосновал при помощи физико-химических исследований.

[9] Ilinsky M., Knorre G., Ber., 1885, 18, 699, 2728.

[10] См. указанное выше. (Имеется в виду сноска [1] на с. 153. — *Прим. ред.*).

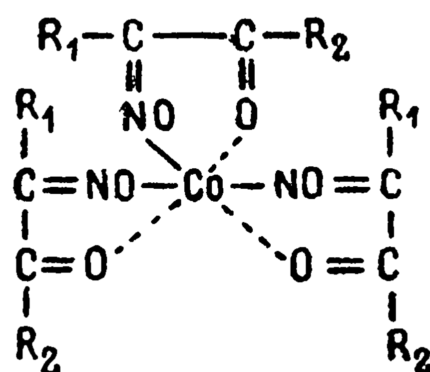
уступает производным нитрозо-β-нафтола. Оно имеет состав $Co(C_6H_5-CO-C(NO)-C_6H_5)_3$ и не дает реакции на ион кобальта.

Таким же образом реагируют соли кобальта с другими α-оксимидокетонами.

Аналогичные же соединения дают некоторые другие тяжелые металлы, например: железо,[11] никель и в первую очередь палладий. Эти соединения,[12] как правило, отличаются сравнительно большой устойчивостью, аномальной окраской и отсутствием ионных реакций соответствующих металлов.

Если теперь рассматривать строение этих своеобразных соединений, в первую очередь соединений кобальта, с точки зрения координационной теории, то можно прийти к следующему заключению.

Трехвалентному кобальту по аналогии с другими его соединениями следует приписать координационное число 6. Таким образом, три молекулы оксима должны быть связаны с атомом кобальта шестью связями. Но последнее возможно только при замыкании кольца и при наличии побочных валентностей. На этом основании можно предложить для таких соединений следующую общую формулу строения:



Это представление, по которому предполагается наличие оксониевых валентностей у кислородного атома, о чем упоминалось в моих прежних сообщениях, примыкает к воззрениям Вернера на образование металлических производных 1,3-дикетонов.[13] Естественно, что это представление может быть привлечено к объяснению строения характерных комплексных соединений α-оксимидокетонов.

Как легко заметить, здесь мы имеем новое подтверждение закономерности, упоминавшейся в первом сообщении.[14] Согласно этой закономерности, комплексные соединения, образующиеся из компонентов с возникновением циклов, обладают высокой степенью устойчивости в том случае, если при этом образуется соединение с пятичленным циклом.

В очевидной связи с высказанными представлениями на образование оксимидокетонных комплексов находится, по-видимому, известное пра-

---

[11] Окрашенные в голубой цвет соединения железа известны уже давно. Ср. особенно Вители (J. Chem. Soc., 1903, 83, 24).

[12] Об этих соединениях можно получить подробные сведения в другом месте. (Материалов, посвященных этому вопросу, в опубликованных статьях и архиве Л. А. Чугаева обнаружено не было. — *Прим. ред.*).

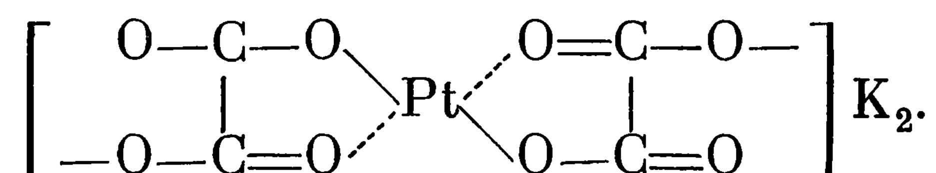
[13] Ср. мое сообщение в J. prakt. Chem., 1907, [2] 75, 165.

[14] См. указанное выше (J. prakt. Chem., 1907, [2], 75. — *Прим. ред.*), с 155.

вило Костанецкого.[15] По этому правилу только такие нитрозофенолы способны к образованию лаков, в которых обе атомные группы C=NOH и C=O находятся в *о*-положении. Согласно высказанной точке зрения, лаки должны являться комплексными соединениями с циклической структурой, устойчивость которых хотя бы частично зависит от наличия в молекуле пятичленного кольца. Подобная точка зрения в отношении лаков ализаринового ряда высказывалась уже К. Либерманом. [16]

В дополнение к высказанной точке зрения следует указать еще на то, что образование циклических (пятичленных) комплексов за счет побочной валентности кислорода можно предполагать также и при получении различных (не содержащих азота) металлических солей карбоксиловых кислот.

Так, например, строение диоксалатоплатоата калия $[Pt(C_2O_4)_2]K_2$[17] может быть без натяжки представлено следующим образом:



---

[15] Ber., 1887, 20, 3146. На образовании устойчивых циклически построенных комплексных соединений основано, возможно, то обстоятельство, что ортохинондиоксимы, ортооксиоксимы и т. д. представляют собой протравленные красители: K o s t a n e c k i St. V., Ber., 1889, 22, 1947.

[16] Ber., 1893, 26, 1574.

[17] W e r n e r A., Z. anorg. Chem., 1899, 21, 377.

О НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО *l*-ПРОПИЛЕНДИАМИНА*[1]

(Совместно с В. Соколовым)

Из химической лаборатории Московского технического училища

Работами Био, Горнеца, Вальдена, Гроссмана и др.[2] давно уже установлено, что некоторые соли оказывают значительное влияние на вращательную способность оптически активных соединений, содержащих гидроксильную группу. Недавно было показано, что это явление можно объяснить образованием комплексного соединения. С другой стороны, Вант-Гоффом была высказана мысль,[3] что истинную причину возрастающей вращательной способности, о которой идет речь, надо искать в образовании своеобразных циклических соединений.[4]

Эти представления были развиты одним из нас [5] и применены к ряду циклических комплексных соединений. В настоящее время мы поставили перед собой задачу ближе проследить на некоторых устойчивых циклических комплексных соединениях влияние циклической структуры на их вращательную способность.

Так как подобные соединения имеются прежде всего среди соединений металлов с некоторыми органическими диаминами,[6] мы решили начать исследование этого вопроса с изучения некоторых представителей этого класса соединений.

В настоящей статье кратко описаны результаты, которые мы получили при исследовании некоторых производных оптически активного *l*-пропилендиамина.[7]

---

* Über einige Komplexverbindungen des optisch-aktiven *l*- Propylendiamins. Ber., 1907, **40**, 3461. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр., т. II, М., 1955, с. 508. — *Прим. ред.*).

[1] См. комментарии, с. 449 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] См. литературу в работе: Landolt H. Das optische Drehungsvermögen. 2. Aufl. Braunschweig, 1898.

[3] Van't Hoff J. H. Die Lagerung der Atome im Raume. Braunschweig 1894, S. 113; Werner A. Lehrbuch der Stereochemie. Jena, 1904, S. 139.

[4] О влиянии циклической структуры на вращательную способность органических соединений см. в книге Вернера, с. 137. (Имеется в виду книга, упомянутая в ссылке.[3] — *Прим. ред.*).

[5] Tschugaeff L., J. prakt. Chem., N. F., 1907 [2], 75, 153.

[6] Циклическое строение этих соединений в настоящее время можно считать общепризнанным (например, Иергенсен и Вернер), и строение их как комплексных соединений, производных от веществ, содержащих гидроксил, доказано с достаточной убедительностью.

[7] Соответствующие соединения рацемического пропилендиамина были уже частично получены и описаны Вернером и его учениками (Z. anorg. Chem., 1899, **21**, 201). Кобальтовые производные неактивного пропилендиамина были изучены позднее Вернером, Пфейффером и их учениками.

Необходимый для наших опытов диамин мы получили по способу Баумана [8] из неактивного основания.[9] Соответствующий битартрат очищался путем 9—10-кратной перекристаллизации. Температура плавления полученного битартрата была 143° (по Бауману, 141°). Активное основание переводилось затем в хлоргидрат, из последнего оно вытеснялось едким кали, высушивалось над сплавленным едким кали и окисью бария и, наконец, перегонялось над натрием. Температура кипения его 121°. Анализ очищенного таким образом препарата дал для безводного основания совпадающие результаты:

0.0718 г вещества нейтрализуется 0.0943 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

Найдено, %: ОН-ионов 45.55
Вычислено, %: ОН-ионов 45.87

Для него же были установлены следующие физические константы: [10]

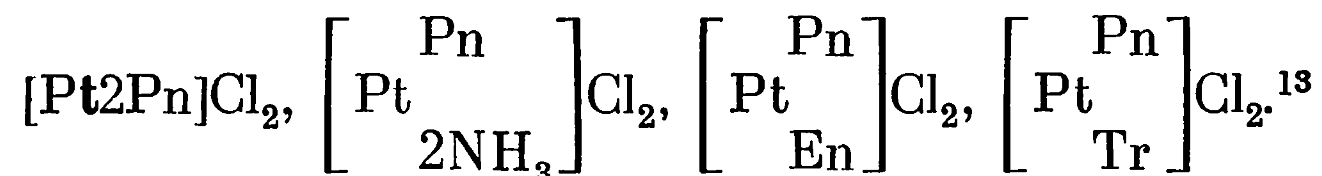
$$d_4^{23} = 0.8633,\ [\alpha]_D = -28.04°,\ [M]_D = -20{,}79°$$ [11]

Для более подробной характеристики *l*-пропилендиамина мы получили его хлоргидрат $C_3H_6(NH_2)_2 \cdot 2HCl$ насыщением водно-спиртового раствора основания соляной кислотой с последующим высаживанием его смесью эфира и спирта.

Температура плавления аналитически чистого, высушенного при 100° вещества лежит около 240°. В водном растворе вещество обладает слабым левым вращением:

$$[\alpha]_D = -4.04°;\ [M]_D = -59.35°\ (t = 25°,\ p = 19.92,\ d_4^{25} = 1.0575).$$ [12]

Из комплексных соединений *l*-пропилендиамина мы исследовали прежде всего следующие основания платины, отличающиеся своей большой устойчивостью:



$$[Pt2Pn]Cl_2,\ \left[Pt\begin{matrix}Pn\\2NH_3\end{matrix}\right]Cl_2,\ \left[Pt\begin{matrix}Pn\\En\end{matrix}\right]Cl_2,\ \left[Pt\begin{matrix}Pn\\Tr\end{matrix}\right]Cl_2.$$ [13]

---

[8] Ber., 1895, 28, 1179.

[9] Мы применяли продажный препарат Кальбаума.

[10] Полученное Бауманом левое основание показывает значительно меньшую вращательную способность и более высокий удельный вес: $[\alpha]_D$ — 20.96°; $d_4^{24.3}$=0.91186. Так как Бауман, по-видимому, не анализировал свободное основание, то, возможно, что он имел в своих руках моногидрат пропилендиамина.

[11] В статье 4 наст. изд. отмечается, что в вычислении допущена арифметическая ошибка (см. примечание 3 к с. 169). — *Прим. ред.*

[12] Здесь (так же, как дальше) *p* обозначает весовую концентрацию, *d* — удельный вес раствора, *t* — температуру, $[\alpha]_D = \alpha 100/lpd$ — удельную вращательную способность и $[M]_D$ — молекулярное вращение для линии натрия *D*.

[13] Pn — пропилендиамин, En — этилендиамин, Tr — триметилендиамин.

Эти соединения были получены обменной реакцией из *цис*-дихлор-l-пропилендиаминплатины [$PtPnCl_2$] [14] на водяной бане в водном растворе с вычисленным количеством соответствующего основания (l-пропилендиамина или аммиака, этилендиамина и триметилендиамина). Образовавшаяся жидкость выпаривалась до небольшого объема на водяной бане (иногда в вакууме), и к ней прибавлялся спирт или смесь эфира и спирта. Полученный осадок очищался перекристаллизацией из несколько разбавленного спирта.

Подобным же образом мы приготовили и соединение палладия [$Pd2Pn$]Cl_2 [15] из K_2PdCl_4 и l-пропилендиамина. Наконец, мы исследовали еще соединение никеля с l-пропилендиамином [$Ni3Pn$]Cl_2, которое получается просто при смешении компонентов в концентрированном водно-спиртовом растворе. Чистота всех исследованных нами соединений контролировалась соответствующим анализом. Подробное описание этих соединений будет дано в другом месте [16] после выполнения всей запланированной нами работы, и поэтому мы ограничимся здесь сообщением физических констант, которые собраны в следующей таблице.

Вещество	p	d_4^{25}	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\mu_{V=1000}$*
l-Pn—CH_3—CH—NH_2 ; | CH_2—NH_2	—	0.8633 **	—28.04°	—20.79°	—
Pn·2HCl	19.92	1.0575	—4.04	—59.4	—
[Pt2Pn]Cl_2	16.61	1.0958	+46.37	+192.0	241.1
[$Pt2NH_3$]Cl_2	17.47	1.1141	+25.17	+94.14	260.5
$\left[Pt^{Pn}_{En}\right]Cl_2$	19.08	1.1195	+24.07	+96.28	—
$\left[Pt^{Pn}_{Tr}\right]Cl_2$	13.09	1.0747 ***	+23.60	+97.70	241.3
[Pd2Pn]Cl_2	17.68	1.0772	+79.25	+258.1	247.1
[Ni3Pn]Cl_2+$2H_2O$	11.04	1.0253	+14.13	+54.9	—

* $\mu_{V=1000}$ обозначает молекулярную электропроводность при разбавлении до 1000 л. Остальные обозначения уже приводились. Растворитель — вода; $t = 25°$.

** $t = 23°$.

*** Для соединения никеля с трипропилендиамином измерения проводились при свете горелки Ауера.

При рассмотрении помещенных в этой таблице данных ясно видно влияние **циклической структуры** на вращательную

[14] Это соединение было получено обменной реакцией хлороплатинита калия (5 г) с l-пропилендиамином (1 г) в водном (8—10%-ном) растворе.

[15] Как промежуточный продукт в этом случае получается аналог соли Магнуса [Pd2Pn]$PdCl_4$. Это труднорастворимое соединение промывается и обрабатывается вычисленным количеством пропилендиамина (1 мол).

[16] Материалов, посвященных этому вопросу, в опубликованных статьях и архиве Л. А. Чугаева обнаружено не было. — *Прим. ред.*

оптическую способность. Чистый *l*-пропилендиамин, так же как его хлоргидрат (или ион *l*-пропилендиаммония), обладает левым вращением; все циклические комплексные соединения этого основания, наоборот, обладают сильным правым вращением.

Если далее сравнивать молекулярное вращение отдельных соединений и в первую очередь обратить внимание на соединения платины, то можно видеть, что величина вращения определяется числом молекул пропилендиамина в молекуле комплексного соединения[17] и почти не зависит от природы неактивного компонента:

	M_D
$[Pt2Pn]Cl_2$	$2 \times 96.0°$
$\left[Pt{}^{Pn}_{En}\right]Cl_2$	96.28
$\left[Pt{}^{Pn}_{Tr}\right]Cl_2$	97.70
$\left[Pt{}^{Pn}_{2NH_3}\right]Cl_2$	94.14

Из этих данных видно, что молекулярное вращение первого соединения (с двумя молекулами Pn) составляет почти в точности вдвое бо́льшую величину, чем у трех остальных соединений.[18]

Если сравнить, с другой стороны, комплексные соединения платины с комплексными соединениями обоих других металлов, Pd и Ni, то можно видеть, что химическая природа металлического атома (центральный атом, по А. Вернеру) может оказывать равным образом весьма заметное влияние на численное значение вращательной способности. В нашем случае самое значительное увеличение вращения замечается для атома палладия и наименее значительное — для атома никеля.

Это исследование продолжается в различных направлениях. Прежде всего необходимо провести соответствующие опыты, чтобы можно было сравнивать между собой оптические свойства циклических и нециклических комплексных соединений.

---

[17] Эти отношения напоминают, в общем, известный принцип оптической суперпозиции; это особенно ясно, если сравнивать соединение 1 с 2 и 3; ср.: Ги и Готье (Z. phys. Chem., 1907, 58, 659).

[18] Существуют ли подобные отношения для соединений палладия и никеля, мы не можем пока сказать, так как не получили еще для этих металлов смешанных комплексных соединений. (В работах Л. А. Чугаева этот вопрос развития не получил. — *Прим. ред.*).

О МЕТОДАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИИ α-ДИОКСИМОВ *

Из химической лаборатории Московского технического училища

При исследовании комплексных соединений, образуемых α-диоксимами, мне удалось установить вполне определенную зависимость между способностью 1,2-диоксимов к комплексообразованию и их стереохимической конфигурацией.[1] Она заключается в том, что из четырех возможных изомеров диоксима $R_1—C(=NOH)C(=NOH)—R_2$ только одному — *син*-изомеру отвечают характерные Ni-, Co-, Pd-, Pt-, Fe- и Cu-диоксимины. Прежде всего это было показано для трех стереоизомерных бензилдиоксимов. Далее было установлено, что большинству диоксимов жирного ряда, которые, как правило, принадлежат к *син*-ряду, также присуща способность к комплексообразованию. С тех пор как были опубликованы первые наблюдения по этому вопросу, я продолжал исследования совместно со своими учениками. В этой статье я предполагаю описать некоторые из полученных результатов. Из ароматических α-диоксимов мной в первую очередь были исследованы куминилдиоксимы. При этом оказалось, что из двух известных модификаций [2] только так называемая α-модификация, плавящаяся при 249°, образует с солями металлов характерно окрашенные диоксимины; β-модификация такой способностью не обладает.

Эти соотношения поясняются следующей таблицей.[3]

Реактивы	α-Диоксим	β-Диоксим
$NiCl_2$	Кристаллический коричнево-красный осадок (микроскопические иголочки)	Не реагирует
$[Pd4Py]Cl_2$	Кристаллический осадок красивого красновато-оранжевого цвета	То же
$FeSO_4$	Интенсивное пурпурово-красное окрашивание. Окрашенное вещество экстрагируется хлороформом	» »
$CuCl_2$	Темно-коричневое окрашивание	» »
$CoCl_2$	То же	» »

* Uber eine Methode zur Konfigurationsbestimmunq bei α-Dioximen. — Ber., 1908, 41, 1678. (Печатается по русскому переводу: Л. А. Чугаев. Избр. труды. т. I. М., 1954, с. 158. — *Прим. ред.*).

[1] Tschugaeff L., Z. anorg. Chem. 1905, 46, 144; Исследования в области комплексных соединений. М., 1906, с. 67 и далее. (См. с. 100 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[2] Hoffmann E. Ber. 1890, 23, 2065.

[3] Реагенты использовались здесь в водных пиридинсодержащих растворах, а обе модификации диоксима — в пиридиновом растворе. Получение куминилдиоксима производилось по данным E. Hoffmann'a (см. указанное выше). (Это примечание Л. А. Чугаева не вошло в русский перевод статьи. — *Прим. ред.*).

С целью ближайшей характеристики куминилдиоксимов мы получили в несколько большем количестве соответствующее соединение никеля. Оно обладает прекрасным зеленоватым блеском; в воде и спирте совершенно нерастворимо. Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

Найдено, %: Ni 8.38
($C_{40}H_{46}N_4O_4$)Ni. Вычислено, %: Ni 8.32

Таким образом, состав полученного соединения отвечает формуле диоксиминов никеля [NiD_2H_2].

Если принять во внимание, что α-куминилдиоксим по своему способу получения, трудной растворимости и другим свойствам обнаруживает далеко идущую аналогию с α-бензилдиоксимом и что совершенно такие же отношения несомненно существуют между β-куминилдиоксимом и β-бензилдиоксимом, то можно с вероятностью предположить, что α-куминилдиоксим должен обладать *син*-конфигурацией, а β-куминилдиоксим — *анти*-конфигурацией:



α-Куминилдиоксим

β-Куминилдиоксим

Если последнее действительно имеет место, то наше правило вполне подтверждается.

Совершенно аналогичный случай со стереоизомерами анизилдиоксима был изучен по моему предложению студентом Н. Хозинским. Из трех теоретически возможных анизилдиоксимов фактически известны только два: [4] труднорастворимая, с высокой т. пл. (217°) α-модификация и легкорастворимая β-модификация с низкой т. пл. (195°). Последняя получается из α-изомера, нагреваемого до высокой температуры, совершенно так же, как β-бензил и куминилдиоксимы из соответствующих α-диоксимов. И по тем же причинам, о которых говорилось при описании упомянутых выше соединений, и в этом случае α-анизилдиоксиму также может быть приписана *син*-форма, а β-анизилдиоксиму — *анти*-форма.

Оказалось, что изомерные анизилдиоксимы, как и следовало ожидать, относятся к металлическим солям точно так же, как бензил- и куминилдиоксимы, так как и в этом случае только α-, но не β-модификация способна к образованию диоксиминов.

---

[4] Stierlin R., Ber., 1889, 22, 377.

От куминилдиоксиминов соответствующие производные анизилдиоксима отличаются также и своей окраской. Так, соединения никеля имеют более коричневатый, а соединения палладия — более желтоватый оттенок.

Несколько подробнее нами исследованы пиридиновые производные никеля и железа. Для получения соединения никеля α-анизилдиоксим (2 мол.) растворялся в пиридине и смешивался с теоретическим количеством (1 мол.) хлорида никеля в спиртовом растворе. Образовавшийся осадок перекристаллизовывался из горячего пиридино-спиртового раствора. Соединение образует очень длинные микроскопические призмы или иголочки. Для анализа они высушивались над серной кислотой.

Результаты анализа:

Найдено, %: Ni 8.88; C 58.52; H 4.79; N 8.73
$(C_{32}H_{30}N_4O_8)Ni$. Вычислено, %: Ni 8.93; C 58.44; H 4.60; N 8.55

Для получения красивого пурпурово-красного железопиридинового соединения, которое кажется в кристаллическом состоянии почти черным, водный раствор железного купороса (1 мол.) смешивается с пиридиновым раствором α-анизилдиоксима (2 мол.).

Результаты анализа:

Найдено, %: Fe 6.78
$(C_{42}H_{40}N_6O_8)Fe$. Вычислено, %: Fe 6.88

Состав обоих упомянутых выше соединений α-анизилдиоксима является, таким образом, нормальным и соответствует формулам $[NiD_2H_2]$ и $[Fe2PyD_2H_2]$. То же самое Хозинский смог установить также для фурилдиоксима, показав, что способность к образованию диоксиминов свойственна диоксиму (т. пл. 166—168°),[5] образующемуся непосредственно из фурила и гидроксиламина.

Для получения β-модификации имевшегося в нашем распоряжении количества вещества было, к сожалению, недостаточно. Анализ соединения никеля с фурилдиоксимом, полученного обычным способом, кристаллизующегося в оранжево-красных иголочках, дал следующие результаты:

Найдено, %: Ni 11.85
$(C_{20}H_{14}N_4O_8)Ni$. Вычислено, %: Ni 11.81

Следовательно, состав этого соединения соответствует формуле $[NiD_2H_2]$. Равным образом и для ферродипиридинового соединения $[Fe2PyD_2H_2]$, которое кристаллизуется в почти черных октаэдрах, был установлен нормальный состав.

Результаты анализа:

Найдено, %: Fe 8.60
$(C_{30}H_{24}N_6O_8)Fe$. Вычислено, %: Fe 8.57

---

[5] Mancair D. S., Lieb. Ann.; 1890, 258, 289.

Во время наших исследований мы получили возможность благодаря содействию проф. д-ра А. Вернера [6] изучить два стереоизомерных *о*-дихлорбензилдиоксима, полученных им совместно с Блохом.[7] Оба изомера оказались совершенно не способными образовывать характерные комплексные соединения. *Амфи*-конфигурация соответствует низкоплавящейся модификации (т. пл. 226—227°), которая образуется по способу Анджели восстановлением соответствующей перекиси, а более высокоплавящейся (270°) модификации, образующейся из первой путем изомеризации, можно приписать *анти*-конфигурацию. Следовательно, и в этом случае установленная нами закономерность, очевидно, находится в согласии с фактами.

Довольно своеобразные отношения наблюдаются у полученных Берисом [8] метиланизилглиоксальдиоксимов. При восстановлении соответствующих перекисей по способу Анджели [9] образуется, как установил Берис, главным образом модификация, плавящаяся при 125°, которой, повидимому, свойственна *амфи*-конфигурация. Соответственно этому она не реагирует с солями Pd и Fe.

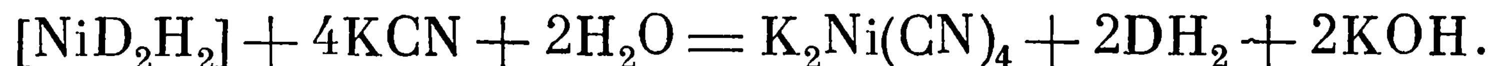
Более высокоплавящийся изомер (т. пл. 207°), получаемый нагреванием упомянутых выше модификаций, дает, напротив, со всеми металлическими солями, способными к образованию диоксиминов, характерные комплексные соединения.

Анализ темно-красного соединения никеля показал:



Найдено, %: Ni 12.33
$(C_{20}H_{22}N_4O_6)Ni$. Вычислено, %: Ni 12.41

Следовательно, это соединение обладает нормальным составом, отвечающим формуле $[NiD_2H_2]$. Нагретое с цианистым калием в водно-спиртовом растворе, оно дает исходный диоксим, плавящийся при 206°, который показывает все цветные реакции *син*-диоксимов,



$$[NiD_2H_2] + 4KCN + 2H_2O = K_2Ni(CN)_4 + 2DH_2 + 2KOH.$$

Если применить наше, уже неоднократно упоминавшееся правило также к случаю гомологов анизилдиоксима, то необходимо приписать более высокоплавящемуся изомеру *син*-конфигурацию.

Диоксимы *амфи*-ряда, которые, как правило, получаются при восстановлении чисто ароматических перекисей по способу Анджели, могут при нагревании превращаться в соответствующие *анти*-диоксимы. Отклоняющееся от общего правила поведение жирноароматических метиланизилглиоксилпероксидов, как мне кажется, можно легко объяс-

---

6 Позвольте мне выразить мою сердечную благодарность г. проф. А. Вернеру за его исключительную любезность. (Это примечание Л. А. Чугаева не вошло в русский перевод статьи. — *Прим. ред.*).

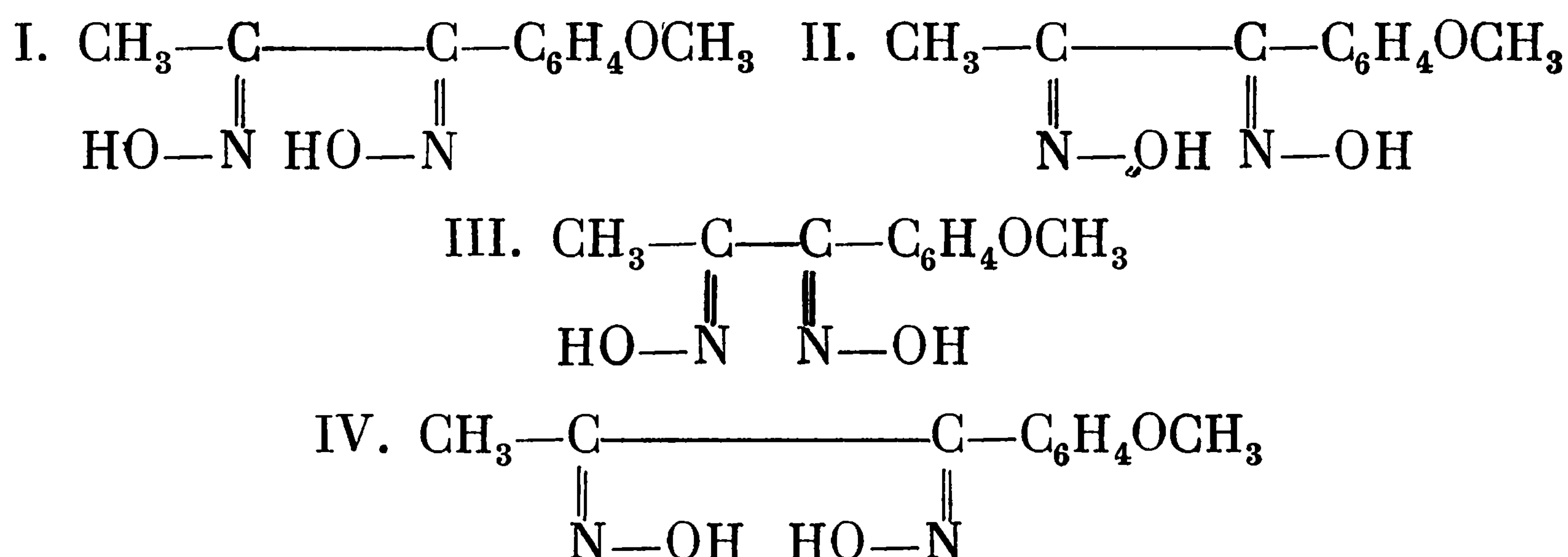
7 Werner A., Bloch C., Ber. 1899, **32**, 1982.

8 Gazz. chim. ital., 1893, [II], **23**, 165.

9 Angeli A., Gazz. chim. ital., 1892, [II], **22**, 475, 503.

нить следующим образом. Для большинства чисто алифатических диоксимов с общей формулой $R_1—C(:NOH)C(:NOH)—R_2$ известна только одна, именно *син*-конфигурация. Альдоксимы жирного ряда также существуют в большинстве случаев только в одной, а именно *син*-форме. *Син*-положение насыщенных алкилов [10] по отношению к гидроксильной группе оксима является поэтому вообще очень мало благоприятным.

Из четырех возможных конфигураций стереоизомерных метиланизилглиоксимов:



соединения, отвечающие формулам I и III, едва ли могут существовать. Если мы примем, что при восстановлении перекиси по общему правилу получается *амфи*-модификация II, то кажется совершенно естественным, что она вследствие изомеризации превращается в модификацию IV.[11]

Если подвести итоги только что описанным опытам, то можно прийти к заключению, что установленная нами закономерность полностью подтверждается имеющимся фактическим материалом. Способность к образованию характерных диоксиминов свойственна только *син*-модификациям, а не *анти*- и *амфи*-модификациям 1,2-диоксимов.

С другой стороны, мной было указано, что конфигурация молекулы у известных амидоксимов весьма значительно влияет на их способность к комплексообразованию.

Совершенно аналогичные отношения наблюдаются также у стереоизомерных бензилмоноксимов.[12] А именно, установлено,[13]

---

[10] Ср.: Werner A. Lehrbuch der Stereochemie. Jena, 1904, с. 285.

[11] Конечно, не исключена и другая возможность, а именно, что первоначально могла образоваться лабильная I модификация (соответственно известному правилу Оствальда о ступенчато протекающих реакциях), которая при нагревании смогла бы перейти в IV модификацию. Все же мне кажется более вероятным первоначальное объяснение. Для окончательного выяснения вопроса, конечно, необходимы дальнейшие исследования над жирноароматическими диоксимами. Дальнейшим изучением этого вопроса мы заняты в настоящее время. (Материалов, посвященных этому вопросу, в опубликованных статьях и архиве Л. А. Чугаева обнаружено не было. — *Прим. ред.*).

[12] Tschugaeff L. Ber., 1906, 39, 3382.

[13] Неопубликованное наблюдение.

что только *син*-оксим дает [14] характерные комплексные соединения с железом (голубое), палладием (зеленовато-желтое), кобальтом и медью (коричневые). *Анти*-модификация, напротив, совершенно не обладает этим свойством.

В большинстве случаев оказывается, что образование циклически построенных комплексных соединений зависит от стереохимической конфигурации компонентов. При этом очень отчетливо замечается далеко идущая аналогия с соответствующим поведением циклических органических соединений.

---

[14] Ср. также: Z. anorg. Chem., 1905, 46, 169; J. prakt. Chem., 1907, [2], 76, 90; Witheley H., J. Chem. Soc., 1903, 83, 24. В только что вышедшем 3 выпуске «Berichte» (1908, 41, 1068. — *Прим. ред.*) имеется очень интересная статья А. Вернера, в которой указывается, что из двух бензилмоноксимов только *син*-модификация может давать соединения с кобальтом и медью. Очевидно, эти данные находятся в полном согласии с приведенными выше данными. К точке зрения, высказанной Вернером в своей статье, я надеюсь еще вернуться.

О *d*-ПРОПИЛЕНДИАМИНЕ И О НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПРОПИЛЕНДИАМИНОВ *

(Совместно с В. Соколовым)

В нашем первом сообщении[1] были описаны свойства *l*-пропилендиамина и некоторых его комплексных соединений. В настоящей статье мы дополним ранее полученные нами данные об *l*-основании описанием соединения кобальта, производного этого основания, а именно кобальтитри-*l*-пропилендиаминиодида [Co3 (*l*-) Pn] I_3. Далее мы кратко сообщим о способе получения еще неизвестного *d*-пропилендиамина и о некоторых его производных.

I

Применявшийся в наших опытах *l*-пропилендиамин был приготовлен по ранее указанному способу[2] и обладал теми же физическими константами, какие были приведены ранее.[3]

Для полной уверенности в том, что при нашем способе работы расщепление идет действительно до конца, мы разделили большее количество очищенного десятикратной перекристаллизацией *l*, *d*-битартрата на две части; из первой части осадили основание в свободном состоянии, вторую же часть сначала перекристаллизовывали еще пять раз из горячей воды и только потом получили из нее свободное основание.

Угол вращения чистого, перегнанного над натрием основания (в трубке 100 мм длины) оказался для обоих случаев почти совершенно одинаковым: —25. 64 и —25. 60°.

Для препарата, очищенного 15-кратной перекристаллизацией, были получены следующие константы:

$$\text{Т. кип. } 120.5°; \ d_4^{25} = 0.8588: \ [\alpha]_D = -29.70°; \ M_D = -22.02°$$

Иодид [Co3Pn] I_3 получили, согласно указаниям Пфейффера и Гассмана,[4] действием *l*-пропилендиамина на хлорпурпуреокобальтихлорид

---

* Uber das *d*-Propylendiamin und über einige Derivate der optisch-aktiven Propylendiamine. Ber., 1909, **42**, 55—58. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр, т. II. М., 1955, с. 512. — *Прим. ред.*).

[1] Чугаев Л. А., Соколов В., Ber., 1907, **40**, 3461. (Статья 2 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[2] Ibid., S. 3462.

[3] Ber., 1907, **40**, 3462. Приведенные в этом сообщении данные для свободного *l*-диамина содержат арифметическую ошибку. Правильно произведенное вычисление дает:

$$[\alpha]_D = -29.65°, \ [M]_D = -21.99°, \ [d]_4^{23} = 0.8612.$$

[4] Pfeiffer P., Gaβmann H., Lieb. Ann., 1906, **346**, 64.

при нагревании на водяной бане в водном растворе и с последующим осаждением иодистым калием.

Соль, перекристаллизованная из горячей воды, образует коричнево-желтые иголочки; она содержит две молекулы кристаллизационной воды.

0.8770 г вещества теряют при 100° 0.0436 г
1.8173 г » » » 100° 0.09499 г
Найдено, %: H_2O 4.96; 5.22
$[Co3Pn]I_3 \cdot 3H_2O$. Вычислено, %: H_2O 5.16

Проведенное параллельно с рацемическим иодидом определение воды указывает, в согласии с данными Пфейффера и Гассмана, на содержание только одной молекулы воды.

В отношении растворимости между активной и рацемической солью наблюдается значительное различие, причем активная соль оказалась более растворимой (при обычной температуре). Насыщенный при 25° раствор содержит в случае активной соли 11.36%, а в случае рацемической, напротив, только 5.98% соответствующего иодида. Оптическая вращательная способность[5] могла быть определена только для красных лучей, так как другие лучи значительно поглощаются этим веществом.

$$[\alpha]_D = +23.63°;\ [M]_D = +156.4°\ (p = 3.38\%;\ d_4^{25} = 1.0156)$$[6]

У описанных выше производных трехвалентного кобальта наблюдается вместе с тем изменение знака вращения по сравнению с исходным диамином, что, по-видимому, находится в причинной связи с образованием цикла, так же как и у соответствующих соединений платины, палладия и никеля.

II

Для получения d-пропилендиамина мы все пользовались прекрасным способом, предложенным В. Марквальдом,[7] согласно которому рацемат пропилендиамина или основание, уже достаточно богатое d-диамином, переводится в l-битартрат; d-пропилендиамин-l-битартрат очищается многократной перекристаллизацией. При употреблении в качестве исходного материала некристаллизующегося, сиропообразного остатка от приготовления l-основания, состоящего главным образом из d-битартрата d-основания, правда, не очень чистого, целесообразно поступать следующим образом: сиропообразный битартрат освобождается от винной кислоты путем прибавления хлористого калия, фильтрат от выделившегося винного камня выпаривается до малого объема и выделяется свободное основание

[5] Применялся обезвоженный при 100° препарат.

[6] Здесь, как обычно, применяются следующие обозначения: p — весовая концентрация; d — удельный вес раствора; t — температура; l — длина наблюдаемой трубки; $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{lpd}$ — удельная и $[M]_D$ — молекулярная вращательная способность для линии натрия D; α — непосредственно наблюдаемый угол вращения.

[7] Ber., 1896, 29, 43.

действием едкого кали. Последнее показывает в одном из опытов, после тщательного высушивания и перегонки над натрием, угол вращения $+20.44°$ ($l=100$ мм). Неочищенное основание (1 мол.) осаждалось винной кислотой (2 мол.), полученный битартрат перекристаллизовывался пять раз из горячей воды,[8] свободное основание выделялось вышеуказанным способом (с помощью хлористого калия и едкого кали). После двукратной перегонки над натрием оно кипело при температуре 120.5° и обладало следующими константами:

$$[\alpha]_D = +29.78°;\ d_4^{25} = 0.8584$$

Для другого подобным же образом полученного препарата мы нашли:

$$[\alpha]_D = +29.47°;\ d_4^{25} = 0.8605$$

Удельная вращательная способность *d*-пропилендиамина совпадает с таковой для *l*-основания, кроме знака вращения, как это видно из сопоставления следующих данных:[9]

$$l\text{-диамин: } [\alpha]_D = -29.68°;\ [M]_D = -22.01°;\ d_4^t = 0.8588;\ t = 25°$$

$$d\text{-диамин: } [\alpha]_D = +29.63°;\ [M]_D = +21.97°;\ d_4^t = 0.8595;\ t = 25°$$

Для более точной характеристики *d*-диамина мы получили платоди-*d*-пропилендиаминхлорид точно таким же способом, какой был указан для соответствующего производного *l*-диамина. Перекристаллизованное из разбавленного спирта вещество высушивалось при 100° до постоянного веса. Его оптическую вращательную способность мы установили с помощью фильтра[10] Ландольта для различных областей спектра:

$$[Pt2\,(d\text{-})Pn]Cl_2 \ldots\ p = 8.27;\ d_4^{25} = 1.0445$$

	Окраска спектра				
	Красная	Желтая (линия *D*)	Зеленая	Светло-синяя	Темно-синяя
[α] . . .	—35.33°	—46.45°	—59.89°	—67.88°	—92.79°
[*M*] . .	—146.3	—192.3	—248.0	—281.3	—384.2

Как можно было ожидать, вещество вращает плоскость поляризованного луча света в противоположном направлении по сравнению с исходным пропилендиамином; при этом числовое значение удельного вращения $[\alpha]_D = -46.45°$ почти точно совпадает с тем, которое мы ранее нашли для соответствующего антипода и спектральной линии *D*, а именно $[\alpha]_D = +46.37°$.

---

[8] Температура плавления битартрата 143°. В одном из опытов мы получили из 16.5 г загрязненного *d*-диамина около 6 г совершенно чистого правовращающего основания.

[9] Средние значения.

[10] За исключением желтого света; в этом случае мы пользовались натриевым светом.

Для дальнейшего сравнения свойств обоих антиподов между собой и с соответствующим рацематом мы определили еще растворимость этих трех соединений в разбавленном спирте, при этом нашли для обоих антиподов совпадающие числа, тогда как растворимость рацемата в этом случае оказалась значительно меньшей:

Спирт. вес. %	Платиновое соединение *l*-диамина	Платиновое соединение *d*-диамина	Платиновое соединение рацемата диамина
64.8	13.74	—	3.42
81.9	3.35	—	1.18
90.0	1.34	—	0.58
94.3	0.72	0.76	0.30

Как видно из таблицы,[11] величина растворимости увеличивается по мере разбавления спирта. Разница в величине растворимости между рацемическим и активными соединениями изменяется таким же образом.

При взаимодействии платоди-*d*-пропилендиаминхлорида с теоретическим количеством нитрата серебра легко получается нитрат комплексного основания $[Pt2Pn](NO_3)_2$. Для данного препарата, высушенного при 100° до постоянного веса, было установлено удельное вращение:

$$p = 8.36;\ d_4^{25} = 1.0465;\ [\alpha]_D = -40.55°;\ [M]_D = -189.4°.$$

Для молекулярного вращения получается почти точно такое же значение, как для хлорида $[Pt2Pn]Cl_2$, что с точки зрения известного закона Одемана—Ландольта[12] кажется совершенно понятным.

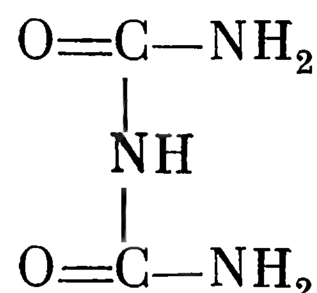
[11] Приведенные в таблице величины растворимости указывают весовые количества вещества (в граммах), которые содержатся в 100 г раствора. Определения производились в термостате при 25°.

[12] Ср.: Landolt H. Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunschweig, 1898, S. 191.

О СОЕДИНЕНИЯХ, ВЫЗЫВАЮЩИХ БИУРЕТОВУЮ РЕАКЦИЮ *[1, 2]

Из лаборатории органической и общей химии Московского технического училища

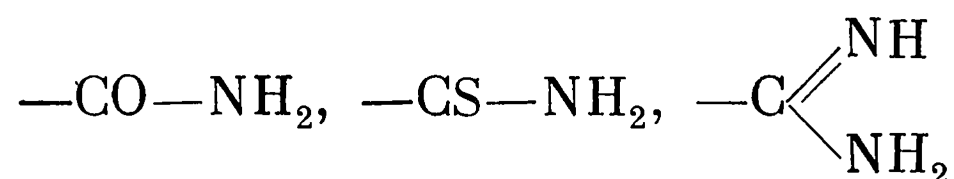
Как известно, биуретовая реакция белковых веществ (появление красного или фиолетово-красного окрашивания от прибавления небольших количеств какой-либо соли окиси меди и избытка щелочи) получила свое название от биурета



для которого, как нашел еще Г. Видеман[3] в 1847 г., эта реакция является весьма характерной. Пятьдесят лет спустя Г. Шифф[4] показал, что биуретовая проба является групповой реакцией для целого ряда веществ, характеризующихся присутствием в молекуле нескольких NH_2- и NH-групп в известном соотношении друг к другу.

Шифф установил следующие условия, которым должно удовлетворять всякое вещество, показывающее биуретовую реакцию.

1) Такое вещество должно содержать по крайней мере две атомные группы:



(отчасти также — CH_2—NH_2) в открытой цепи.

2) Эти группы должны быть разъединены друг от друга не более как одним атомом углерода или азота (или какого-либо другого элемента). Основными типами соединений, дающих биуретовую реакцию, Шифф считает следующие три:

---

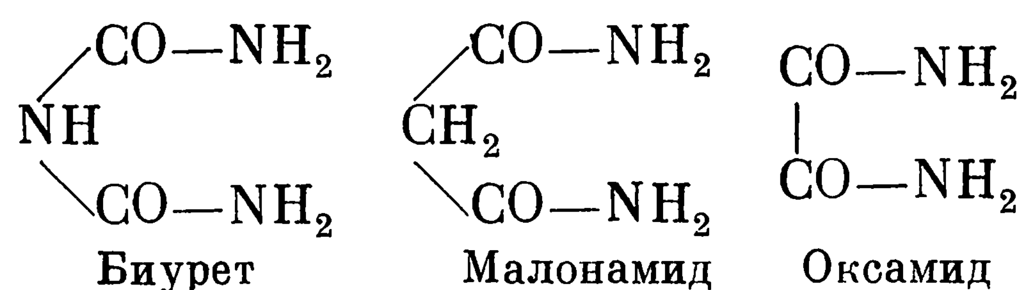
* ЖРФХО, 1909, **41**, 166. (Статьи 5—8 наст. изд. входят в общий цикл работ, опубликованных под названием «Исследование в области комплексных соединений» — *Прим. ред.*).

[1] См. комментарии, с. 449 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] См.: Чугаев Л. А., ЖРФХО, 1907, **39**, 1262. (См. также: Ber., 1907, **40**, 1973. — *Прим. ред.*).

[3] J. prakt. Chem., 1847, [1], **42**, 255.

[4] Schiff H., Lieb. Ann., 1898, **299**, 236, 1901, **319**, 300; 1907, **352**, 83.



Способность давать реакцию утрачивается, если в амидных группах этих соединений два атома водорода подвергаются (безразлично, симметричному или несимметричному) замещению на какие-либо группы или радикалы (например, алкилы, арилы, ацильные радикалы и пр). В малонамиде, впрочем, достаточно уже замещения одного атома водорода, для того чтобы дериват не давал реакции.

Для биурета Шиффу удалось выделить красно-фиолетовое меднокалийное соединение, обусловливающее появление реакции, и установить его состав. Последний лучше всего отвечает одной из следующих двух формул:



$$Cu(OH)_2 \cdot 2KOH \cdot 2C_2H_5N_3O_2$$

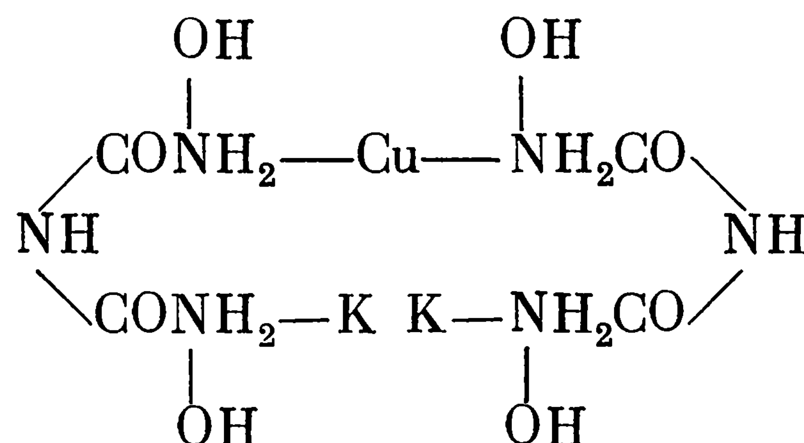
или



$$CuO \cdot 2KOH \cdot 2C_2H_5N_3O_2.$$

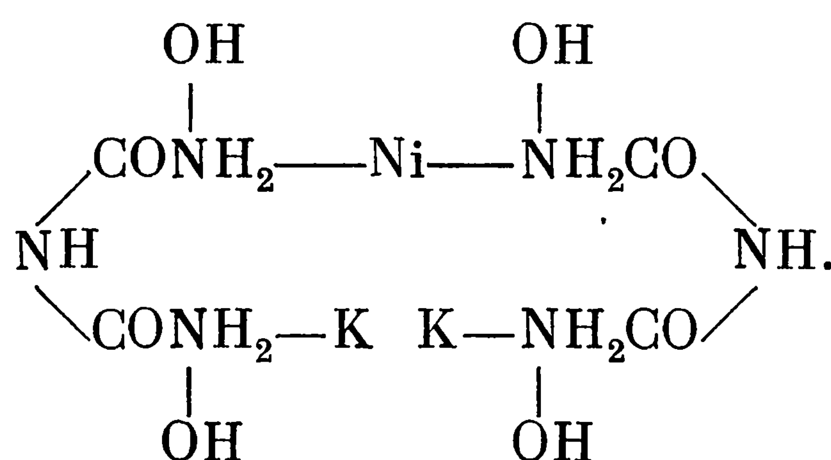
Из них Шифф отдает предпочтение первой, хотя следует заметить, что цифры анализов, по всей вероятности вследствие трудностей, связанных с получением вещества в чистом состоянии, сильно расходятся между собой, а также плохо согласуются с требованием теории.

Таким образом, биуретовомедное соединение, кроме меди, содержит еще элементы едкой щелочи. Принимая во внимание его состав и особый характер, проявляемый медью в данном случае, а также в соединениях с аминокислотами и т. п., Шифф принимает для него следующее строение:



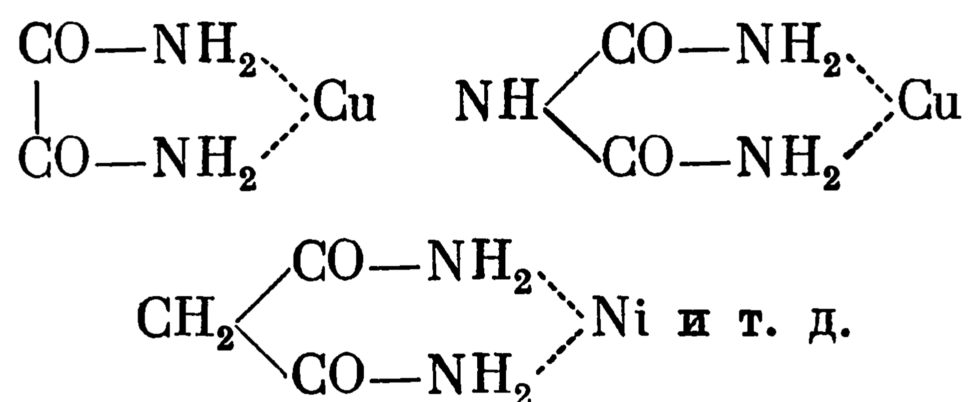
В написанной формуле четыре азота являются пятиатомными и два из них непосредственно связаны с калием.

Во всех тех случаях, в которых с медной солью (и щелочью) получается красно-фиолетовое окрашивание, соли никеля дают соединения желтого или оранжевого цвета. По опытам Шиффа, условия образования и состав этих соединений те же, что и для соответствующих соединений меди, а потому Шифф придает им совершенно аналогичное строение:



В III главе моей работы «Исследования в области комплексных соединений»[5] я уже обратил внимание на неправдоподобность такой формулировки медных и никелевых соединений биурета. Особенно важно отметить, что эта формулировка не дает никакого ответа на вопрос, почему только вещества со строго определенным расположением групп CO и NH_2 и т. п. дают характерные Cu- и Ni-соединения.

В том же сообщении мною было намечено общее направление, в котором, как мне казалось, следовало бы искать разрешение вопроса о строении этих соединений. Я рассматриваю их как соединения комплексные и притом циклического характера. С этой точки зрения, соединения, обусловливающие биуретовую реакцию, являются достаточно устойчивыми, точнее говоря, способными существовать в условиях, в которых реакция обычно воспроизводится, когда при образовании их из компонентов могут возникать пяти- или шестичленные кольца, образованные атомами углерода, азота и тяжелого металла (Cu или Ni), например

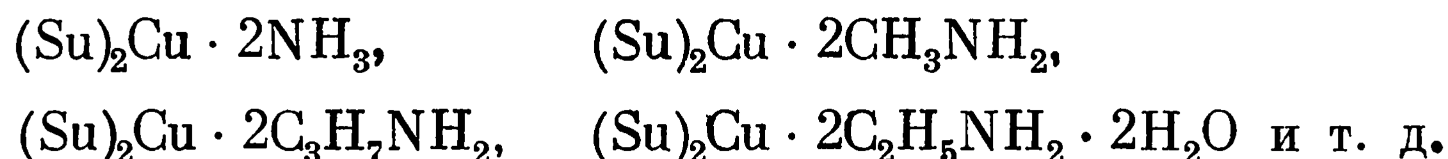


Ввиду несомненного значения, которое имеет биуретовая реакция как одно из вспомогательных средств при изучении конституции белковых веществ, нам представлялось интересным заняться ближайшим освещением вопроса о химической природе упомянутых комплексных соединений.

Согласно развитому нами взгляду, можно ждать, что комплексные соединения, происходящие от биурета и его аналогов, не будут стоять особняком. С одной стороны, следует искать их аналогов, отличающихся от них степенью устойчивости, среди комплексов с открытой цепью атомов; с другой стороны, можно думать, что еще более близкие аналоги найдутся среди соединений циклического же типа, но с другим характером органического компонента.

[5] См. с. 139 наст. изд. — *Прим. ред.*

Оказалось, что аналоги того и другого рода действительно существуют. Аналоги биуретовых комплексов ациклического характера мне удалось открыть среди производных имидов, и в частности сукцинимида. В моих прежних исследованиях над производными сукцинимида мне удалось получить ряд соединений, содержащих атомный комплекс $(Su)_2Cu$ или $(Su)_2Ni$, связанный с двумя молекулами аммиака или органических аминов, а в некоторых случаях также с водой, например



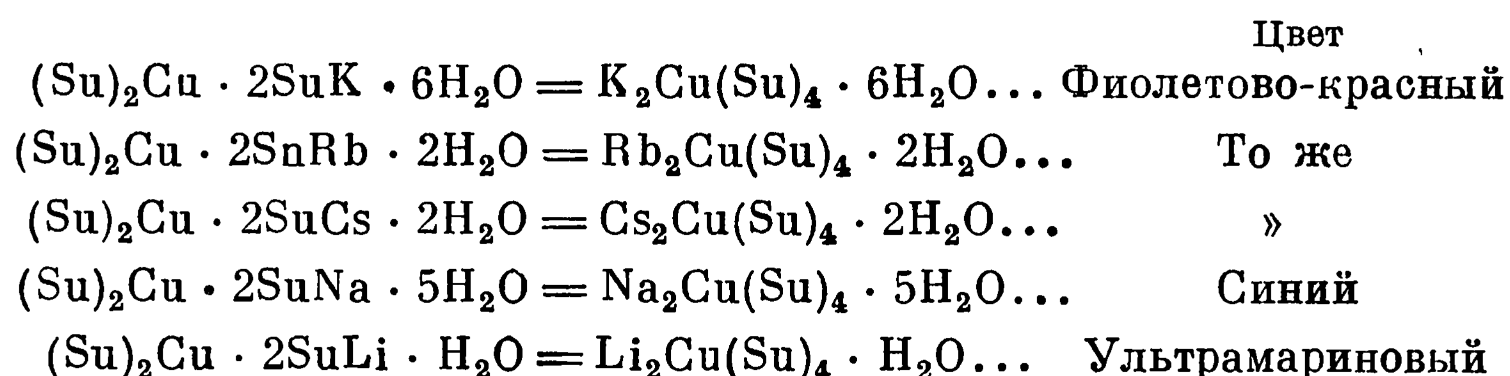
$$(Su)_2Cu \cdot 2NH_3, \qquad (Su)_2Cu \cdot 2CH_3NH_2,$$

$$(Su)_2Cu \cdot 2C_3H_7NH_2, \qquad (Su)_2Cu \cdot 2C_2H_5NH_2 \cdot 2H_2O \text{ и т. д.}$$

Соединения эти окрашены в кирпично- или семожно-красный цвет; в воде они частью растворимы, но при этом подвергаются гидролизу. Соответствующие никелевые соединения обладают совершенно аналогичным составом и весьма близки по свойствам к только что упомянутым соединениям меди.

Ряд соединений, во многом напоминающий этот диаминовый ряд производных сукцинимида, получается при замене аммиака и других азотистых оснований гидратами окисей щелочных металлов.

Если к водно-алкогольному раствору уксусномедной соли и сукцинимида (последний берется в избытке) понемногу прибавлять крепкого раствора едкого кали, то образуется осадок гидрата окиси меди, который затем растворяется с красно-фиолетовым цветом и вслед за тем начинается обильная кристаллизация образовавшегося комплексного соединения. Под влиянием слишком большого избытка щелочи это последнее вновь разрушается с выделением аморфного синевато-зеленого осадка, по всей вероятности, основной медной соли сукцинимида. Заменяя едкое кали другими гидратами окисей, можно получить ряд соединений аналогичного характера. Все эти соединения содержат одну молекулу сукцинимидной меди $(Su)_2Cu$, связанную с двумя молекулами сукцинимидного соединения соответствующего щелочного металла SuMe и с различными количествами молекул воды. До сих пор в этом ряду были получены следующие соединения:



	Цвет
$(Su)_2Cu \cdot 2SuK \cdot 6H_2O = K_2Cu(Su)_4 \cdot 6H_2O$...	Фиолетово-красный
$(Su)_2Cu \cdot 2SuRb \cdot 2H_2O = Rb_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$...	То же
$(Su)_2Cu \cdot 2SuCs \cdot 2H_2O = Cs_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$...	»
$(Su)_2Cu \cdot 2SuNa \cdot 5H_2O = Na_2Cu(Su)_4 \cdot 5H_2O$...	Синий
$(Su)_2Cu \cdot 2SuLi \cdot H_2O = Li_2Cu(Su)_4 \cdot H_2O$...	Ультрамариновый

В твердом состоянии эти соединения отличаются значительной степенью прочности, но под влиянием воды подвергаются далеко идущему гидролитическому распаду с образованием гидрата окиси меди или основных медных солей сукцинимида. В растворе эти вещества более или менее постоянны только в присутствии алкоголя, содержащего немного щелочи и

избыток сукцинимида. При этих условиях растворы окрашены в тот же цвет, что и соответствующие кристаллические соединения. Интересно сопоставить с этим обстоятельством аналогичное отношение комплексов, обусловливающих биуретовую реакцию. Наоборот, сукцинимидные соединения типа $(Su)_2Cu \cdot 2a$ (где a — азотистое основание), хотя и окрашены в красный цвет, переходят в раствор с темно-синим цветом.

Когда только что приведенные факты были опубликованы, появилась работа Лея и Вернера,[6] в которой авторы описывают медно-натриевое соединение камферимида совершенно аналогичного[7] состава:



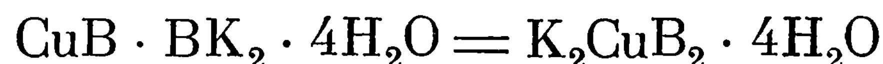
$$(C_{10}H_{14}O_2N)_2Cu \cdot 2C_{10}H_{14}O_2NNa \cdot 10H_2O,$$

а также меднокалийное соединение фтальимида, которое, однако, не удалось получить в чистом состоянии.

Из числа других металлов, ближе всего стоящих к щелочным, комплексные соединения с медью и сукцинимидом образуют еще таллий (в виде закиси), по цвету соединения эти довольно близки к производным калия, рубидия и цезия, но отличаются несколько буроватым оттенком. Таллиевое соединение хорошо кристаллизуется. Из щелочноземельных металлов подобными же свойствами обладает барий. Соответствующее ему медносукцинимидное соединение обладает розовато-фиолетовым цветом и, по-видимому, аморфно.

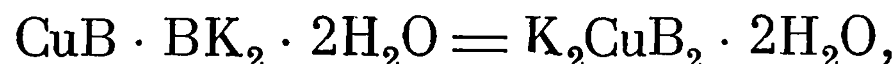
Соли никеля дают с сукцинимидом и щелочами соединения желтого цвета, отличающиеся еще меньшей степенью устойчивости, но, подобно медным соединениям, растворяющиеся в алкоголе (в присутствии избытка сукцинимида и следов щелочи), со свойственным им желтым цветом. Состав никелевых соединений до сих пор еще не установлен с достаточной точностью, и потому мы не будем их подробнее рассматривать в этой статье.

Сопоставляя состав полученных нами щелочных соединений сукцинимидной меди с составом комплексов, обусловливающих биуретовую реакцию, нельзя не прийти к заключению о существовании близкой аналогии между теми и другими. Эта аналогия станет очевидной, если мы следующим образом напишем формулу, которую придает Шифф медно-калийному соединению биурета:



$$CuB \cdot BK_2 \cdot 4H_2O = K_2CuB_2 \cdot 4H_2O$$

или же



$$CuB \cdot BK_2 \cdot 2H_2O = K_2CuB_2 \cdot 2H_2O,$$

если справедлива первая из числа двух формул, к которым приблизительно подходит состав соединения, анализированного Шиффом. При этом B обозначает остаток $C_2H_3N_3O_2$, т. е. молекулу биурета, потерявшую два атома водорода.

---

[6] Ley H., Werner F., Ber., 1905, 38, 2180; 1907, 40, 705.

[7] Число частиц воды остается, впрочем, сомнительным, принимая во внимание способ получения продукта, а также то обстоятельство, что авторы не приводят анализов на азот.

Мы видим, следовательно, что одна молекула биурета как бы замещает две молекулы сукцинимида. С точки зрения проводимой нами аналогии не менее достойно внимания и полное сходство в цвете между меднокалийным комплексом биурета и соединениями куприсукцинимида с металлами ряда K, Rb, Cs, а также существование в обеих группах никелевых комплексов, окрашенных в желтый цвет.

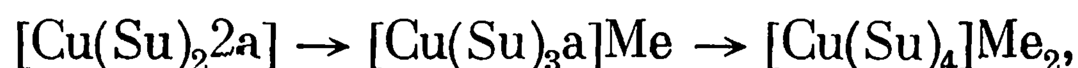
Какое же строение можно приписать нашим сукцинимидным комплексам? Мне кажется, что простейшее разрешение этого вопроса дает и здесь приложение координационной теории, не раз уже оказывавшей нам ценные услуги при исследованиях различных групп комплексных соединений.

Применяя систему Вернера к формулировке соединений куприсукцинимида с двумя молекулами аммиака или моноаминов $(Su)_2Cu \cdot 2a$, мы пришли в свое время к заключению, что, по всей вероятности, в этих соединениях центральному атому меди следует приписать весьма обычное для этого металла координационное число 4 и выразить их строение схемой



$$[Cu(Su)_2 2a].$$

Если теперь представить себе, что из такой молекулы постепенно удаляется сначала одна, а потом и две молекулы амина, то, согласно существующим аналогиям, мы должны получить ряд



$$[Cu(Su)_2 2a] \rightarrow [Cu(Su)_3 a]Me \rightarrow [Cu(Su)_4]Me_2,$$

причем на место каждой удаляемой молекулы амина вступает, если имеется в наличности, остаток сукцинимида Su, а связанный с ним атом металла или водорода переходит во внешнюю сферу.

Такой процесс представляет полную аналогию хотя бы с постепенным переходом хлорида II основания Рейзе в хлороплатинит калия

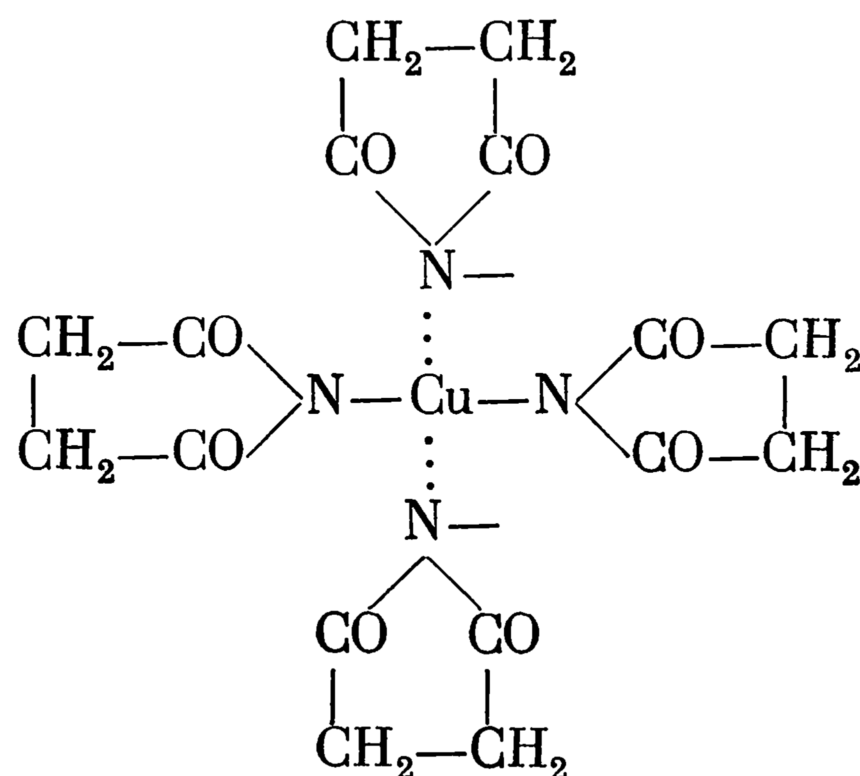


$$[Pt2NH_3Cl_2] \rightarrow [PtNH_3Cl_3]\,K \rightarrow [PtCl_4]\,K_2.$$

Таким образом, представляется возможным теоретически предвидеть существование ряда соединений $[Cu(Su)_4]Me_2$, по составу отвечающих вышеописанным комплексам. Эти последние, следовательно, можно было бы рассматривать как соли купритетрасукцинимидной кислоты $[Cu(Su)_4]H_2$, которая в свободном виде едва ли способна к существованию. При этом мы, конечно, делаем допущение, что молекулы воды в наших комплексах должны быть отнесены к внешней координационной сфере.

Что касается строения предполагаемого комплексного аниона $[Cu(Su)_4]^{--}$, то нам кажется, что оно находит достаточное выражение в следующей схеме (см. с. 178 вверху).

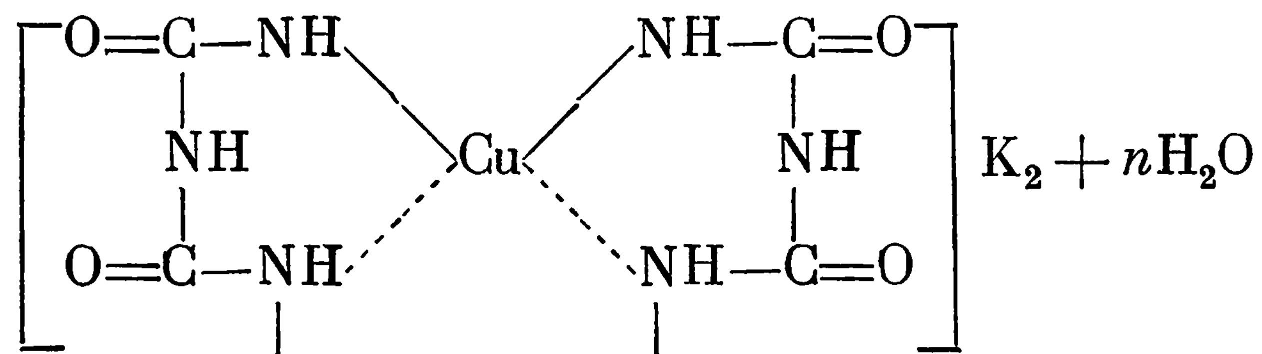
К сожалению, слишком малая устойчивость наших комплексов в растворенном состоянии весьма затрудняет экспериментальную проверку справедливости только что приведенных координационных формул. Возможно, что некоторые данные в этом отношении могли бы быть получены путем изучения переноса ионов в водно-спиртовых растворах.



Своеобразное положение среди своих аналогов занимают соединения лития и натрия. Если верно наше предположение относительно конституции соответствующих соединений калия, рубидия и цезия, которые характеризуются общим красно-фиолетовым анионом $[Cu(Su)_4]^{--}$, то литиевое и натриевое соединения не могут относиться к тому же ряду. Интересно, что резкому различию в цвете комплексных соединений отвечает и различное содержание в них воды.

Именно, из двух подгрупп щелочных металлов K, Rb, Cs и Li, Na первой отвечает содержание четного, второй — нечетного числа молекул воды в соответствующих комплексах.

Если теперь на основании вышеуказанной аналогии между медно-щелочными соединениями сукцинимида и соответствующими производными биурета мы сделаем попытку формулировать строение этих последних, то мы прежде всего должны иметь в виду, что в каждой молекуле биурета два атома водорода должны быть замещены металлом. Кроме того, как уже было указано выше, для биуретовых комплексов в высшей степени вероятным является циклическое строение с пяти- или шестичленными циклами. Ввиду этих соображений мне представляется возможным, конечно только предположительно, остановиться на следующей координационной формуле для меднокалиевого соединения биурета:

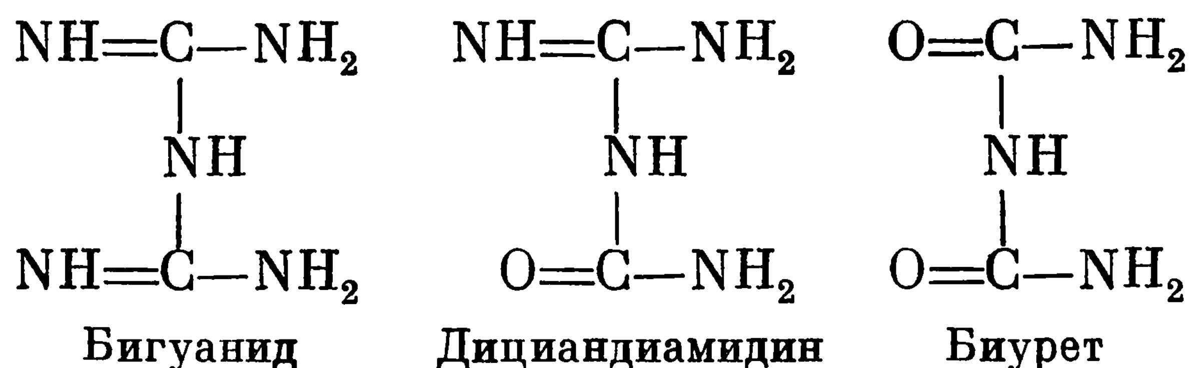


При такой формулировке принимается, что биурет функционирует в качестве амфотерного соединения: одна амидная группа связана с атомом меди дополнительными сродствами, наподобие аммиака или амина, и в то же время главной единицей сродства — с калием, который замещает

один из ее водородов и находится во внешней сфере; в другой амидной группе водород замещен одним эквивалентом меди, и эта группа, связанная с атомом меди главной единицей сродства, играет роль кислотного остатка.

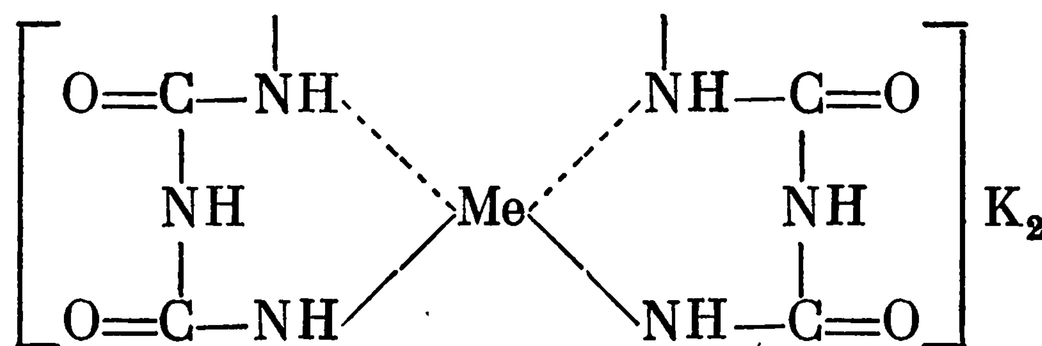
Мы имеем здесь особую разновидность циклически построенных комплексных соединений, которые Лей[8] предложил называть внутренними комплексными солями.

Вышеприведенное строение биуретовых комплексов находит подтверждение в отношении между этими соединениями и близко к ним стоящими медными и никелевыми производными бигуанида и дициандиамидина:

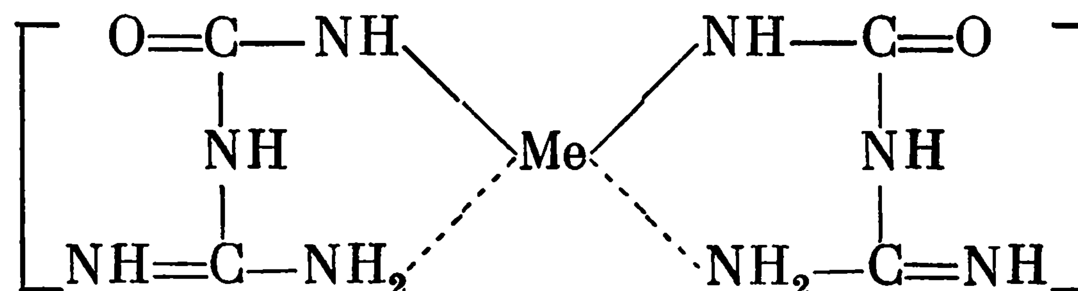


Между тем как биурет для образования комплексного соединения с медью и никелем требует участия щелочи, дициандиамидин дает такое соединение сам по себе, а бигуанид и его замещенные образуют с медью и никелем сильное комплексное основание, которое само дает соли с кислотами. Мы имеем, следовательно, постепенный переход от биуретового соединения, где тяжелый металл и биурет входят в состав комплексного *аниона*, к соединению бигуанида, где молекула этого последнего образует *катион* комплексной частицы. Соединение дициандиамидина играет при этом роль нейтрального тела.

Если биуретовому комплексу придать приведенное выше строение, то эти отношения можно выразить при помощи следующих схем:

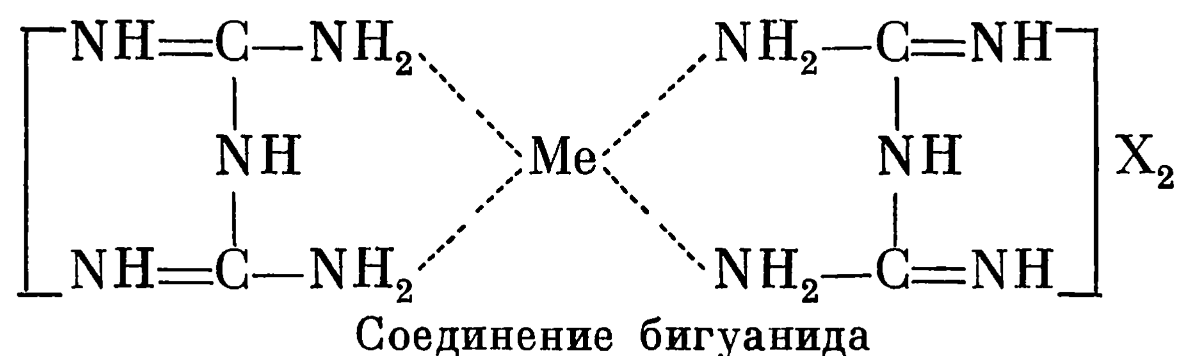


Соединение биурета



Соединение дициандиамидина

[8] Z. Elektrochem., 1904, 10, 954.



Соединение бигуанида

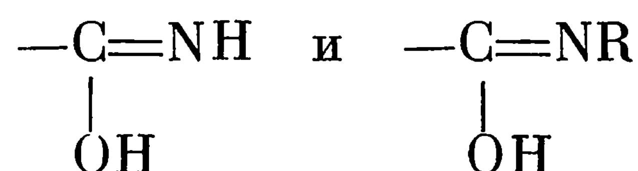
Таким образом, и здесь мы имеем, хотя и несколько более отдаленную, чем при соединениях сукцинимида, аналогию с рядом платиновоаммиачных комплексов:



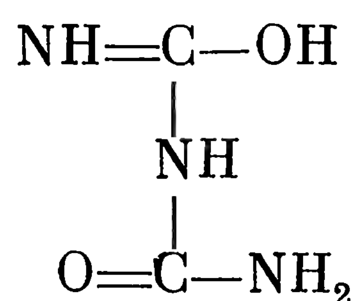
$$[Pt4NH_3]X_2,\ [Pt2NH_3X_2],\ [PtX_4]K_2.$$

Впрочем, относительно строения производных биурета и других близких соединений, содержащих атомную группу $CO—NH_2$, можно было бы сделать другое предположение, которое, впрочем, лишь в незначительной степени изменит характер вышеприведенных схем.

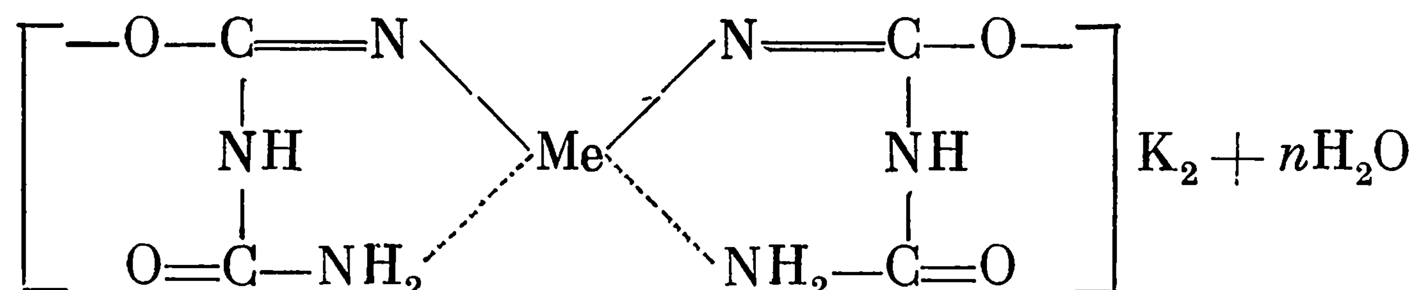
Известно, что амиды, заключающие группу $CO—NH_2$ или $CO—NHR$, могут нередко реагировать в таутомерной форме:



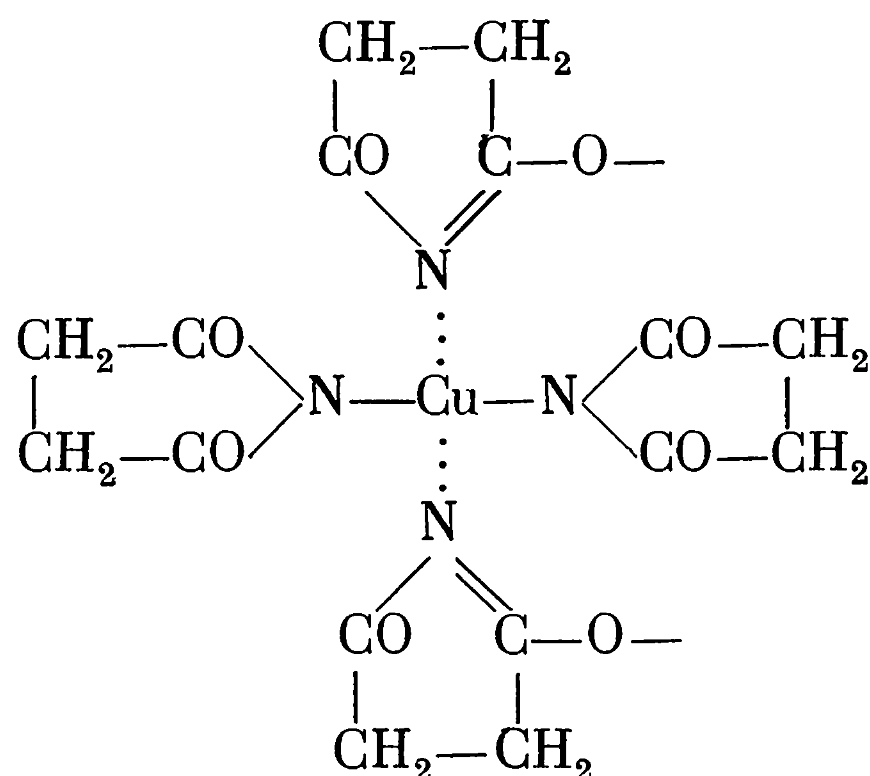
Биурету, таким образом, отвечала бы, между прочим, такая таутомерная модификация:



Возможно, что биуретовые комплексы Шиффа происходят именно от этой формы, например следующим образом:



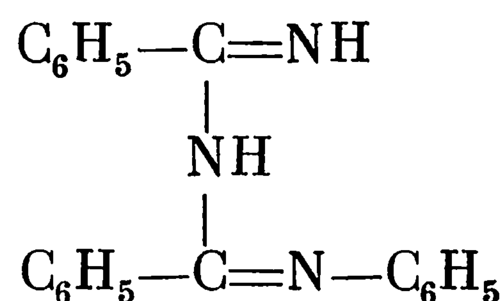
Весьма возможно, что аналогичное строение следовало приписать и куприсукцинимидному радикалу $Cu(Su)_4$



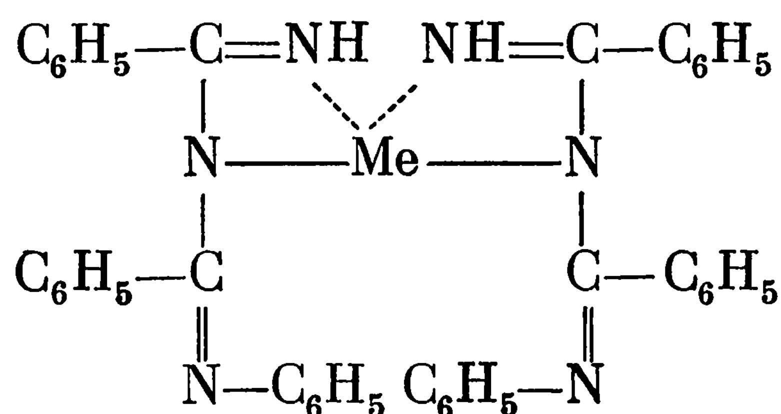
За последнее время Лей со своими учениками получил ряд характерных, частью весьма устойчивых комплексов с оксиамидинами, биамидидами, гуаниламидидами и тому подобными соединениями.[9]

Этим соединениям Лей точно так же приписывает циклическое строение и причисляет их к внутренним комплексным солям. В этом отношении точка зрения Лея вполне согласна с моей; приводимые же им факты могут служить только подкреплением развитых выше соображений касательно строения комплексов биурета и его аналогов.

Однако при образовании некоторых комплексов упомянутого рода Лей допускает замыкание четырехчленных циклов. Так, например, металлическим производным трифенилбиамидида



он придает такое строение:

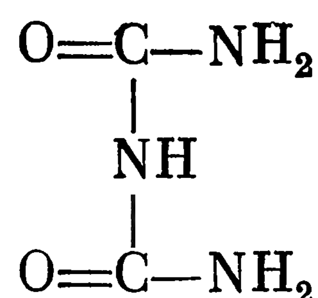


Этот взгляд Лей распространяет и на другие родственные соединения, в том числе и на производные бигуанида, принимая, что атом тяжелого металла (Cu, Ni), входящий в состав комплекса, замещает водород

[9] Ber., 1907, 40, 702, 2950.

при «центральной» имидной группе (стоящей между двумя атомами углерода).

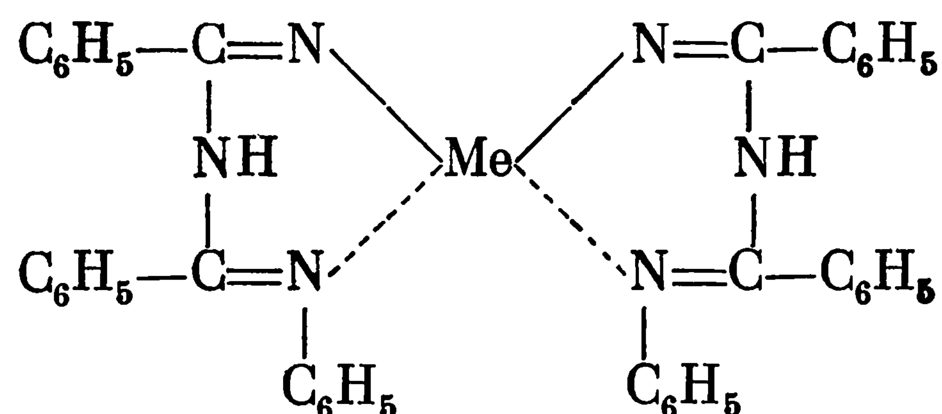
Такая формулировка, которая необходимым образом должна быть распространена и на комплексы биурета, представляется нам малоправдоподобной. Помимо того что преимущественное образование четырехчленного цикла сравнительно с пяти- или шестичленными противоречит ряду других наблюдений над условиями комплексообразования, для соединений, дающих биуретовую реакцию, прочно установлено, что имидная группа биурета



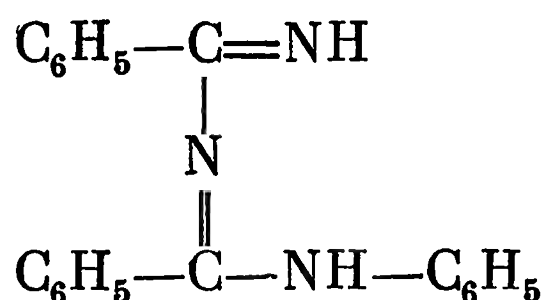
может быть замещена группой CH_2 или CR_2 или же вовсе устранена (например, в оксамиде), а от этого соединение нисколько не утрачивает способности давать характерную реакцию.

Мне кажется, что не только для соединений биурета, бигуанида и пр., но и для металлических производных, описанных Леем, представляется возможным формулировать их строение, не прибегая к допущению в них четырехчленного цикла, а также не принимая ближайшего участия средней имидной группы при образовании комплекса.

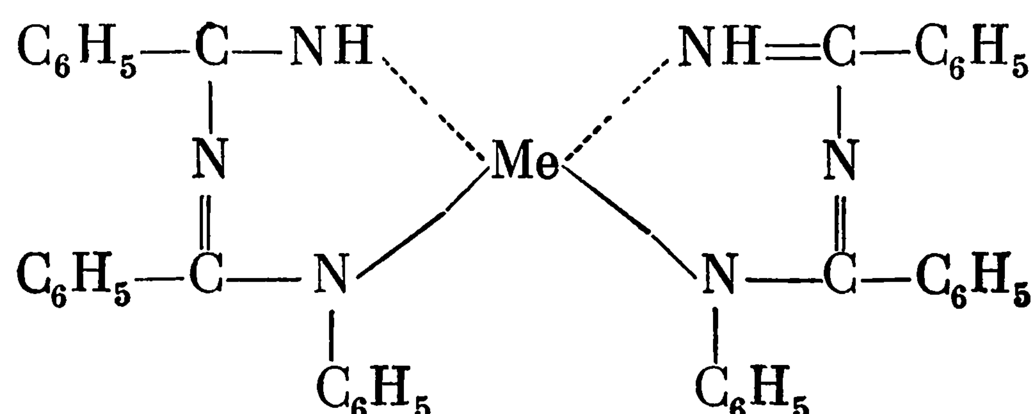
Для примера приведем вероятную, с нашей точки зрения, формулу медного или никелевого соединения трифенилбиамидида:



Не лишено, быть может, некоторого вероятия и такое предположение, что комплекс образуется от таутомерной модификации биамидида



и отвечает, например, такому строению:



В обоих вариантах мы имеем дело с шестичленными циклами.

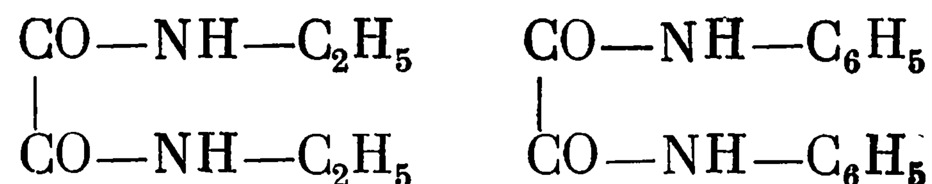
Изложенный на предыдущих страницах взгляд на строение комплексных соединений, обусловливающих биуретовую реакцию, давая рациональное объяснение тому обстоятельству, что именно амиды (и аналогичные им вещества), содержащие две NH_2-группы в положении 1, 2, отличаются способностью образовывать характерные комплексы, не противоречит и другим наблюдениям Шиффа касательно условий появления биуретовой реакции.

В особенности я хотел бы здесь обратить внимание на то обстоятельство, что замещение водорода в амидных группах (например, алкилами и т. п.) влияет неблагоприятным образом на способность вещества давать биуретовую реакцию.

Подобного рода влияние уже было отмечено мною при образовании комплексных аммиакатов меди, никеля, платины и пр.[10] В этом последнем случае наиболее прочные соединения образуются аммиаком и затем первичными аминами. Комплексы, образуемые вторичными и особенно третичными аминами, отличаются значительно меньшей степенью устойчивости.

Весьма возможно, что и парализующее влияние, оказываемое заместителями, входящими в амидные группы биурета и его аналогов, на способность к комплексообразованию, зависит от причин аналогичного характера.

В связи с этими соображениями интересно отметить следующее сделанное мною наблюдение. Оксамид, как известно, принадлежит к числу веществ, дающих биуретовую реакцию. Но алкилированные и арилированные оксамиды, например



уже не обладают этой особенностью.

Если, однако, одно из соединений этой последней категории нагреть с алкогольной щелочью в присутствии небольших количеств какой-нибудь медной или никелевой соли, то появляется яркое окрашива-

[10] Тр. лаб. органич. и общей химии Моск. техн. училища, 1907, вып. III, с. 139; Ber., 1907, 40, 173. (См. с. 140 наст. изд. — *Прим. ред.*).

ние — фиолетовое в случае никеля и травянисто-зеленое в случае меди.[11] Реакция эта наблюдается для симметричных диметил- и диэтилоксамидов, всех трех изомерных оксалтолуидинов, для α- и β-динафтилоксамидов. Ни моноамиды (ацетамид, валерамид, оксаметан, форманилид, ацетанилид), ни диамиды с другим положением NH_2-групп (например, замещенные мочевины, алкилированные малонамиды и пр.) не дают в этих условиях сколько-нибудь заметной цветной реакции.

Таким образом, замещение не устраняет возможности образования комплекса при известном соотношении активных групп, благоприятном для замыкания пятичленного цикла.[12]

Уменьшается только степень устойчивости комплекса, что ясно видно из того обстоятельства, что соединения, отвечающие замещенным оксамидам, постоянны только в присутствии спирта, в присутствии же больших количеств воды легко разлагаются.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Калийное соединение



$K_2CuSu_4 \cdot 6H_2O$

Для получения калийного соединения куприсукцинимида к раствору 1 г уксусномедной соли[13] в 10 см^3 воды прибавляют сначала горячий раствор 4 г сукцинимида в 50 см^3 95%-ного алкоголя, а затем к теплой еще жидкости 5 см^3 40%-ного раствора едкого кали (40 г KOH в 100 см^3 раствора). Мимолетно образующийся синий осадок по мере прибавления щелочи растворяется с красивым красно-фиолетовым цветом. Жидкость быстро фильтруют и оставляют для кристаллизации.[14] Комплексное соединение выпадает при этом в виде красивых иголочек красноватого цвета с фиолетовым оттенком. Для анализа вещество было отфильтровано с помощью насоса и тщательно отжато между листами фильтровальной бумаги. Было взято несколько препаратов различного приготовления.

0.3158 г вещества при титровании потребовали для нейтрализации[15] 0.0961 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2137 г » » » » » » 0.0655 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)

---

[11] Эта реакция является хорошим отличительным признаком замещенных оксамидов.

[12] При шестичленном цикле влияние алкилирования более значительно, и это также находится в соответствии с другими аналогичными наблюдениями.

[13] Продажная уксуснокислая медь предварительно перекристаллизована из алкоголя, подкисленного уксусной кислотой.

[14] Если кристаллизация началась до фильтрации, то легко перевести выпавшие кристаллы в раствор осторожным нагреванием, особенно после прибавления небольшого количества воды.

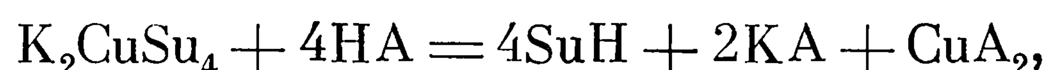
[15] Ввиду того что сукцинимид — крайне слабая кислота, титрование дает сумму оснований KOH и $Cu(OH)_2$. Результаты, так же как и в моих прежних работах, выражаются здесь в процентах содержания OH-ионов.

0.2660 г вещества при титровании потребовали для нейтрализации						0.0824 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1930 г	»	»	»	»	»	» 0.0596 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.4302 г	»	дали 0.0382 г N по Кьельдалю				
0.3776 г	»	» 0.0327 г N » »				
0.3558 г	»	» 0.03093 г N » »				
0.5400 г	»	» 0.0675 г CuO				

	Получено, %	Требуется для $K_2Su_4Cu \cdot 6H_2O$, %
OH-ионы . .	10.55; 10.64; 10.74; 10.72	10.59
N	8.88; 8.66; 8.69	8.74
Cu	9.99	9.90

Кристаллизационная вода нацело выделяется при хранении вещества в эксикаторе над фосфорным ангидридом. В небольшом количестве воды калийное соединение сначала растворяется с синим цветом, но прозрачная жидкость вскоре же начинает мутиться вследствие наступающего гидролиза. В результате (особенно при сильном разбавлении) образуется гидрат окиси меди и, вероятно, также основные медные соли сукцинимида. Если к синему, отчасти уже гидролизованному раствору прибавить сукцинимида и алкоголя, содержащего следы щелочи, то жидкость окрашивается в красно-фиолетовый цвет, и снова образуется первоначальное соединение. Очевидно, это последнее в растворе может существовать только в присутствии продуктов его диссоциации.

По отношению к большинству реагентов калийное соединение также оказалось весьма малоустойчивым. Разбавленные кислоты нацело разлагают его по уравнению



$$K_2CuSu_4 + 4HA = 4SuH + 2KA + CuA_2,$$

и этим обстоятельством я пользовался для анализа вещества путем титрования.

Щелочи и углекислые щелочи облегчают гидролизующее действие воды, осаждая гидрат окиси меди и углемедную соль.

Сероводород и сернистый аммоний также вызывают полное разложение, сопровождаемое выделением осадка сернистой меди и освобождением сукцинимида.

Рубидиевое соединение
$Rb_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$

В смеси из 50 см³ 95%-ного алкоголя и 5 см³ воды растворялось 4 г сукцинимида и 1 г уксусномедной соли, и к полученной жидкости (нагретой примерно до 50°) прибавлялось 7 см³ раствора гидрата окиси рубидия с содержанием 5 г продажного RbOH в 11 см³. Затем к профильтрованному фиолетово-красному раствору прибавлялись 30 см³ алкоголя. При охлаждении обыкновенно выпадает смесь маленьких иголочек с более крупными и правильно образованными, по-видимому, гексагональными, призмами.

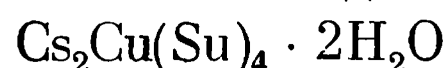
Из маточного раствора, особенно по прибавлении некоторого количества алкоголя, выделяются уже одни призматические кристаллы без примеси игольчатых. Часто удается всю массу игольчатых кристаллов превратить в призматические, если первоначально выпавший осадок вновь перевести в раствор осторожным нагреванием. Многочисленные анализы показали, что игольчатому и призматическому соединению отвечает совершенно различный состав. Мы приводим здесь пока только результаты анализа призматических кристаллов, как более подробно изученных. Вещество было тщательно отжато под прессом между листами пропускной бумаги.

0.4331 г вещества при титровании потребовали для нейтрализации 0.1276 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2367 г » » » » » » 0.0698 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2578 г » » » » » » 0.07624 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.5078 г » дали 0.0609 г CuO.
0.3448 г » » 0.0295 г N по Кьельдалю
0.2476 г » » 0.02114 г N » »

	Получено, %	Требуется для $Rb_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$, %
OH-ионы . .	10.22; 10.23; 10.25	10.26
Cu	9.58	9.60
N	8.55; 8.56	8.47

Вода в этом соединении находится в прочно связанном состоянии. Отношение к реагентам такое же, как у калийного соединения.

Цезиевое соединение


$Cs_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$

Подобно предыдущим цезиевое соединение получается приливанием к теплому раствору 0.7 г уксусномедной соли и 4 г сукцинимида в 30 см^3 алкоголя 7 см^3 крепкой цезиевой щелочи (5 г CsOH в 11.5 см^3). Из профильтрованного раствора при стоянии на холоду выделяются короткие, по-видимому гексагональные, призмы, очень похожие по цвету и по форме на кристаллы соответствующего соединения рубидия.

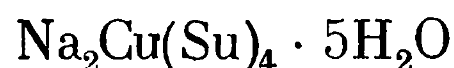
От этих последних они отличаются только более густым окрашиванием. Появления какого-либо другого соединения в этом случае наблюдать не удавалось.

Анализ препарата, отжатого между листами пропускной бумаги, дал такие результаты:

0.2587 г вещества при тировании потребовали для нейтрализации 0.06692 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1890 г » » » » » » 0.0490 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.3554 г » дали 0.0260 г N по Кьельдалю
0.4124 г » » 0.0438 г CuO

	Получено, %	Требуется для $Cs_2Cu(Su)_4 \cdot 2H_2O$, %
ОН-ионы . .	8.97; 8.99	8.98
N	7.32	7.41
Cu	8.49	8.39

Натриевое соединение



$Na_2Cu(Su)_4 \cdot 5H_2O$

Для получения этого соединения раствор 1 г уксусномедной соли и 4 г сукцинимида в 50 см³ 95%-ного спирта смешивается с 3 см³ раствора едкого натра, содержащего 4 г NaOH в 10 см³, затем выделившийся обильный синий осадок переводится в раствор прибавлением воды (около 25 см³) при осторожном нагревании. Из возможно быстро профильтрованного темно-синего раствора комплексное соединение выделяется при охлаждении, образуя длинные переплетающиеся в виде войлока иголочки светло-синего цвета.

Для анализа вещество было отжато под прессом на фильтровальной бумаге.

0.2107 г вещества при титровании потребовали для нейтрализации 0.0704 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2537 г » » » » » » 0.0846 г H_2SO_4
0.3340 г » » » » » » 0.1099 г H_2SO_4
0.2448 г » » » » » » 0.0813 г H_2SO_4
0.3325 г » дали 0.0319 г N по Кьельдалю
0.4112 г » » 0.0543 г CuO

	Получено, %	Требуется для $Na_2Cu(Su)_4 \cdot 5H_2O$, %
ОН-ионы . .	11.60; 11.57; 11.42; 11.52	11.52
N	9.59	9.50
Cu	10.55	10.76

Литиевое соединение



$Li_2Cu(Su)_4 \cdot H_2O$

К слегка нагретому раствору 1 г кристаллической хлорной меди $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ и 5 г сукцинимида в 50 см³ 95%-ного алкоголя при помешивании прибавляется около 6 см³ 8—10%-ного раствора едкого лития, после чего осторожным нагреванием (в случае нужды с добавлением небольшого количества воды) выпавший осадок переводится в раствор, который затем возможно быстро пропускается сквозь фильтр.

При охлаждении из темно-синего раствора выделяются длинные иглы, образующие войлокообразную массу прекрасного ультрамариново-синего цвета.

Анализ отжатого препарата дал такие результаты:

0.3432 г вещества при титровании потребовали для нейтрализации 0.1372 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2384 г » » » » » » 0.0947 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2340 г » » » » » » 0.0932 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.1556 г » » » » » » 0.0621 г H_2SO_4 (индик. метилоранж)
0.2348 г » дали 0.0272 г N по Кьельдалю
0.5312 г » » 0.0878 г CuO

	Получено, %	Требуется для $Li_2CuSO_4 \cdot H_2O$, %
OH-ионы . .	13.86; 13.77; 13.81; 13.83	13.94
N	11.58	11.51
Cu	13.21	13.03

Вода в литиевом соединении весьма прочно связана: она не выделяется ни при нагревании до 100°, ни при долгом хранении вещества в эксикаторе над серной кислотой.

О НЕИОНИЗИРОВАННЫХ КОБАЛЬТИДИОКСИМИНАХ *[1]

Из лаборатории органической и общей химии Московского технического училища

Давно уже с различных сторон было обращено внимание на близкую аналогию, проявляющуюся между так называемыми комплексными соединениями (по крайней мере, наиболее типичными из них), с одной стороны, и углеродистыми соединениями, составляющими предмет изучения органической химии, — с другой. Для тех и других особенно характерной чертой является известная неподвижность, инертность их молекулы, благодаря чему эта последняя только с трудом и постепенно, через ряд последовательных стадий переходит в состояние наиболее устойчивого равновесия.

Можно сказать, что всякая причина, стремящаяся вызвать изменение в составе молекулы или даже только в относительном расположении ее компонентов, встречает здесь значительные препятствия, до известной степени аналогичные трению, и потому в превращениях этих соединений мы особенно часто встречаемся с состояниями реагирующей системы, которые Дюгем относит к области ложных равновесий.

Всего резче эта характерная черта, общая органическим соединениям и соединениям комплексным, сказывается в присущей тем и другим способности обнаруживать явления изомерии, и в частности стереоизомерии, а также в широко развитой тенденции к образованию соединений, мало склонных к реакциям солевого обмена и не проводящих электрического тока. Для соединений комплексных последняя особенность проявляется и в тех случаях, когда соединение отвечает составу соли, т. е. содержит одновременно атом металла и атом или группу электроотрицательного характера.

Давно уже было установлено, особенно благодаря работам Иергенсена,[2] что существуют комплексные соединения, в которых часть содержащегося в них галоида и т. п. находится в неионизированном состоянии. Так в пурпуреопентамминовых солях кобальта и хрома $[Co5NH_3Cl]X_2$, $[Cr5NH_3Cl]X_2$ только остатки X способны переходить в состояние ионов; атомы же хлора крепко связаны и лишь медленно, с трудом вступают в реакцию с $AgNO_3$ и др. Если в этих солях X=Cl, то мы будем иметь в одном и том же соединении атомы хлора различной функции.

Как известно, аналогичные случаи весьма распространены именно среди органических соединений. В уксусной кислоте CH_3COOH, например, только один водород замещается металлом и способен к ионизации,

* ЖРФХО, 1909, **41**, 1332.

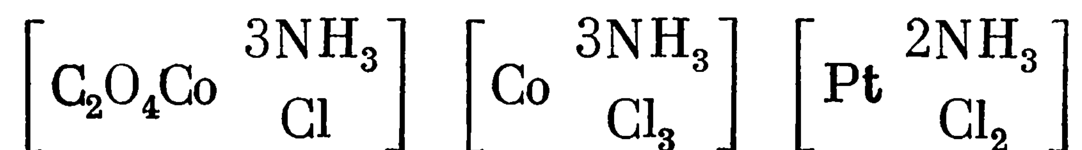
[1] См. ЖРФХО, 1907, **39**, 1262; 1909, **41**, 167, 184, 253.

[2] J. prakt. Chem., 1889, [2] 39, 1; 1890, 41, 440.

водороды же метильной группы крепко связаны с углеродом. Еще ближе аналогия между пурпуреосолью $[Co5NH_3Cl]Cl_2$ и хлористым хлорэтиламмонием (HCl-солью хлорэтиламина) $Cl—CH_2—CH_2—NH_3Cl$. В этом соединении два хлора имеют существенно различный характер: только хлор, стоящий при азоте, подвижен, легко реагирует с ляписом, с H_2SO_4 и способен к существованию в виде иона.

Но органическая химия знает множество соединений, в которых вовсе не содержится атомов или групп, способных к ионизации; таковы углеводороды и их галоидозамещенные, нитросоединения, эфиры и пр. Долгое время подобного рода случаи оставались неизвестными для соединений комплексных. Но благодаря неутомимым исследованиям А. Вернера [3] и его учеников мы знаем теперь, что такие соединения существуют. Вопреки мнению Иергенсена, Вернеру удалось доказать это для целого ряда случаев. При этом важной руководящей нитью служила созданная им координационная теория. Согласно этой теории все атомы и остатки, непосредственно связанные с центральным атомом комплексной молекулы и находящиеся во внутренней координационной сфере, не способны каждый в отдельности переходить в состояние иона, но образуют вместе с центральным атомом один общий ион, однако в том только случае, если за пределами внутренней сферы расположены еще дальнейшие компоненты молекулы. В пурпуреосоли $[Co5NH_3Cl]X_2$, например, атом хлора и пять молекул аммиака образуют вместе с атомом кобальта один двухвалентный ион, а каждый из остатков X (например, Cl, NO_3 и пр.), в свою очередь, в водном растворе становится ионом X^-.

Соединение является *неэлектролитом*, если *все его компоненты* помещаются *во внутренней сфере*. Такова, например, соль Гиббса—Эрдмана $[Co3NH_3(NO_2)_3]$, а также следующие соединения:



Далеко не всегда, однако, удается с полной убедительностью доказать принадлежность данного соединения к группе неэлектролитов.

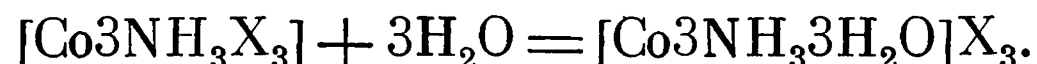
Главное затруднение [4] заключается в том, что многие комплексные соединения этого рода в водном растворе изменяются, подвергаясь гидратации. При этом, по Вернеру, отрицательные атомы и группы из внутренней сферы переходят во внешнюю и замещаются чаще всего водой. Они приобретают, таким образом, подвижность и способность переходить

---

[3] Werner A., Ber., 1907, **40**, 15.

[4] Другое затруднение лежит в том обстоятельстве, что неионизированные комплексные соединения в большинстве случаев весьма мало растворимы в воде. Поэтому часто трудно бывает экспериментировать с водными растворами их.

в состояние ионов, а соответствующее соединение становится электролитом. Например, соединение типа $[Co3NH_3X_3]$ может претерпевать изменение по следующей схеме:



$$[Co3NH_3X_3] + 3H_2O = [Co3NH_33H_2O]X_3.$$

В таких случаях можно, однако, почти всегда проследить наличность подобного постепенного перехода и уловить нередко очень быстрое нарастание электропроводности, производя измерения через определенные промежутки времени.

Как бы то ни было, такие недиссоциированные комплексы (Anlagerungsprodukte, по Вернеру) до последнего времени были получены лишь в сравнительно немногих случаях; притом, как уже было упомянуто, они далеко не всегда являются типичными, устойчивыми.

Кроме того, следует отметить, что для получения такого рода соединений до последнего времени почти еще не было выработано общих реакций, наподобие тех методов, которые известны в большом числе для получения различных классов органических соединений.

В настоящей статье приведено описание двух реакций, с помощью которых может быть получено большое число неионизированных комплексных соединений.

Многие из этих соединений являются весьма типичными и по своим свойствам и реакциям во всех отношениях стоят в соответствии с теоретическими взглядами, развитыми А. Вернером. Соединения эти относятся к группе кобальтидиоксиминов, открытых мною два года тому назад и описанных в моей уже цитированной работе.[5]

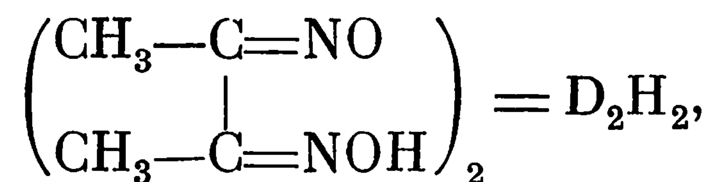
Известные до сих пор диоксиминокобальтиаки относятся к двум различным рядам: 1) диамминовому ряду и 2) моноамминовому ряду.

Из числа соединений моноамминового ряда до сих пор было описано[6] только два представителя:



$$[CoNH_3ClD_2H_2] \quad \text{и} \quad [CoNH_3NO_2D_2H_2].$$

Эти соединения являются типичными неэлектролитами, что и выражается приведенными координационными формулами. В них атом кобальта связан, с одной стороны, с остатком диметилглиоксима:



$$\begin{pmatrix} CH_3{-}C{=}NO \\ \quad\;\; | \\ CH_3{-}C{=}NOH \end{pmatrix}_2 = D_2H_2,$$

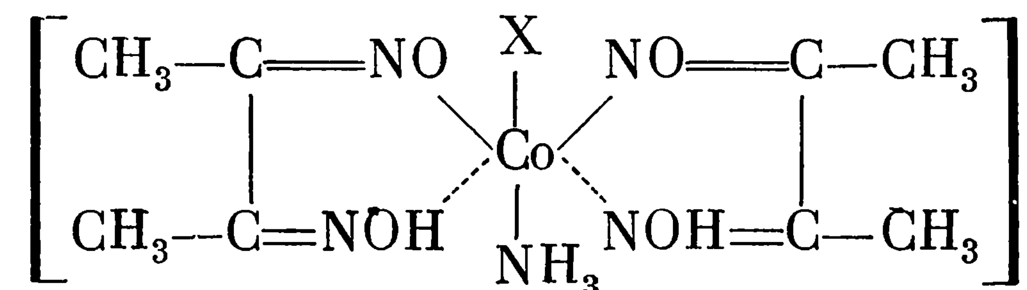
а с другой — с одной молекулой аммиака и одним атомом хлора.

---

[5] См. с. 87 наст. изд. — *Прим. ред.*

[6] Тр. лаб. орган. и общ. химии Моск. техн. училища, 1906, вып. II, с. 89—93. (См. с. 87 наст. изд. — *Прим. ред.*).

Предположительное строение этих соединений такое: [7]



где $X{=}Cl$ или NO_2.

К этому моноамминовому ряду принадлежат и те соединения, о которых будет идти речь в настоящей статье.

Хлоро- и нитромоноамминосоединения были получены при действии диметилглиоксима на хлоропентамминкобальтихлорид $[Co5NH_3Cl]Cl_2$ и на ксанто- или изоксантосоли $[Co5NH_3NO_2]X_2$ [8] в присутствии уксусноаммиачной соли и свободной уксусной кислоты:



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [CoNH_3ClD_2H_2] + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

Присутствие уксусной кислоты необходимо потому, что иначе выделяющийся при реакции аммиак действует на образующееся соединение, которое превращается при этом в производное диамминового ряда:



$$[CoNH_3ClD_2H_2] + NH_3 = [Co2NH_3D_2H_2]Cl.$$

Ближайшее исследование этой реакции показало, что она может быть распространена на другие аналогичные случаи и представляет, таким образом, довольно общий метод для получения соединений ряда $[CoNH_3D_2H_2X]$.

Прежде всего оказалось, что, подобно хлоро- и нитросоединениям, может быть получено и соответствующее бромопроизводное $[CoNH_3BrD_2H_2]$ при действии диметилглиоксима на бромпентамминкобальтибромид:



$$[Co5NH_3Br]Br_2 + 2DH_2 = [CoNH_3BrD_2H_2] + 2NH_4Br + 2NH_3.$$

Бромосоединение, подобно хлористому, оказалось типичным неэлектролитом; атом брома на холоду не реагирует ни с ляписом, ни с крепкой серной кислотой. При нагревании с аммиаком и уксусноаммиачной солью образуется бромид диамминооснования:



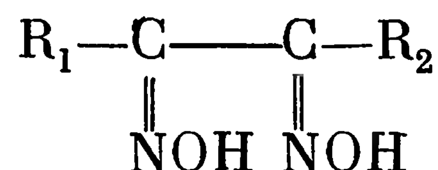
$$[CoNH_3BrD_2H_2] + NH_3 = [Co2NH_3D_2H_2]Br.$$

---

[7] В написанной схеме, как и везде в дальнейшем изложении, непрерывные черты символизируют единицы главного сродства (Hauptvalenzen), пунктиром же обозначены побочные единицы сродства (Nebenvalenzen).

[8] В ксантосолях центральный атом кобальта связан с атомом нитрогруппы непосредственно: $Co{-}N\langle^{O}_{O}$, а в изоксантосолях — с атомом азота через кислород: $Co{-}O{-}N{=}O$. — *Прим. ред.*

Далее, оказалось, что в вышеприведенных реакциях диметилглиоксим может быть замещен другими α-диоксимами общей формулы



с различными заместителями R_1 и R_2.

Так, при взаимодействии ксанто- или изоксантосолей кобальта $[Co5NH_3NO_2]X_2$ с метилэтилглиоксимом могло быть получено хорошо кристаллизующееся тело: $[CoNH_3NO_2D_2H_2]$, [9] высший гомолог описанного раньше соответствующего производного диметилглиоксима. Соединение это отличается растворимостью в алкоголе. Оно почти не проводит тока. Нитритная группа в нем неионизирована (с HI не наблюдается выделения иода). Аналогичным образом из метилэтилглиоксима и пурпуреосоли $[Co5NH_3Cl]Cl_2$ может быть получено хлоросоединение $[CoNH_3ClD_2H_2]$ с неионизированным атомом хлора. Наконец, студент Тищенко, исследовавший под моим руководством комплексные соединения метилглиоксима,[10] при взаимодействии этого последнего с хлористым пурпуреокобальтиаком получил соединение $[CoNH_3ClD_2H_2]$, подобно своим аналогам оказавшееся неэлектролитом и весьма трудно растворимое в воде.

Из сказанного видно, что реакция между α-диоксимами и пурпуреокобальтиаками может быть распространена на самые разнообразные случаи. Единственное исключение, с которым нам до сих пор пришлось встретиться, представляет взаимодействие между нитратопентамминкобальтиаковою солью $[Co5NH_3NO_3](NO_3)_2$ и диметилглиоксимом. При этой реакции по аналогии можно было бы ожидать образования нитратотела $[CoNH_3NO_3D_2H_2]$, а между тем единственным продуктом реакции оказалась азотнокислая соль диамминового основания $[Co2NH_3D_2H_2]NO_3$.

Весьма своеобразным представляется отношение иодистых соединений пентамминового ряда. Известно, что Иергенсену, несмотря на разнообразные попытки, не удалось получить иодпентамминовых солей $[Co5NH_3I]X_2$, в которых атом иода находился бы в непосредственной связи с кобальтом, хотя такие соединения и известны для хрома, иридия и родия, например $[Cr5NH_3I]X_2$, $[Rh5NH_3I]X_2$ и пр.

Вместо этих соединений пурпурео-ряда обыкновенно получаются розеосоединения, содержащие молекулу воды на том месте, где должен бы был находиться иод.[11] Так, например, при действии на щавелевую соль розеопентамминового основания $[Co5NH_3H_2O]_2(C_2O_4)_3$ иодистого водо-

---

[9] Мы употребляем символ D_2H_2 как общий для всех диоксимов.

[10] Работа эта будет опубликована отдельной статьей. (См. статью 8 (III) наст. изд. — *Прим. ред.*).

[11] В самое последнее время А. Вернеру удалось получить и иодпурпуреосоль осторожным нагреванием розеосоли $[Co5NH_3H_2O]I_3$.

рода вместо иодосоединения $[Co5NH_3I]I_2$ получается розеоиодид $[Co5NH_3H_2O]I_3$.

Ближайшее исследование показало, что этот иодид реагирует с диметилглиоксимом, как пурпуреосоль, по уравнению:



$$[Co5NH_3H_2O]I_3 + 2DH_2 = [CoNH_3ID_2H_2] + 2NH_4I + 2NH_3 + H_2O.$$

Получающееся при этой реакции соединение $[CoNH_3ID_2H_2]$, хотя и проводит электрический ток, но гораздо хуже, нежели бинарные электролиты типа комплексных кобальтиаков; иод не реагирует моментально с ляписом и по прибавлении азотистой кислоты не выделяется в свободном состоянии. Все эти признаки заставляют придать иододиоксимину вышенаписанную координационную формулу и считать его за аналог других, ранее описанных представителей моноамминового ряда $[CoNH_3XD_2H_2]$.

Такое строение этого соединения подтверждается превращением, которое оно претерпевает при действии аммиака, причем несравненно быстрее и легче, нежели в случае Cl- или Br-соединения, наступает переход к производному диамминового ряда, сопровождаемый фиксацией молекулы аммиака и резкой переменой цвета из темно-коричневого в буровато-желтый. Получается иодид $[Co2NH_3D_2H_2]I$, в котором атом иода легко подвижен, реагирует с Ag и способен к ионизации.

В только что описанном отношении розеопентамминиодида прежде всего обращает на себя внимание то обстоятельство, что атом иода, не способный вступить на место H_2O в розеосоединение с образованием пурпуреосоли $[Co5NH_3I]I_2$, приобретает эту способность в присутствии остатка диоксима. Здесь особенно резко проявляется неоднократно уже отмеченное нами влияние группы D_2H_2, вступление которой в частицу комплексного соединения обыкновенно весьма заметно повышает степень устойчивости этого последнего как целого. В данном случае делается более прочной связь между иодом и кобальтом. Весьма интересным представляется также отношение розеоиодида к диметилглиоксиму по сравнению с соответствующими превращениями его аналогов: розеохлорида $[Co5NH_3H_2O]Cl_3$ и розеобромида $[Co5NH_3H_2O]Br_3$.

Между тем как розеохлорид при действии диметилглиоксима вообще не дает хлоросоединения $[CoNH_3ClD_2H_2]$, из бромида при соответствующих условиях получаются только следы тела $[CoNH_3BrD_2H_2]$. В то же самое время иодосоединение получается в количествах, близких к теоретическим.

При этом особенно замечательна та легкость, с которой совершается переход иода из внешней координационной сферы во внутреннюю. Столь же легко совершается и обратный переход, сопровождающий действие аммиака на моноамминосоединение. Ясно, что иод обнаруживает в этих превращениях несравненно бо́льшую подвижность сравнительно с хлором и бромом. В соответствии с этим из трех соединений



$$[CoNH_3ClD_2H_2],\ [CoNH_3BrD_2H_2],\ [CoNH_3ID_2H_2]$$

иодистое как раз показывает наибольшие уклонения от характерных свойств типичного неэлектролита: при растворении в воде оно довольно быстро повышает свою электропроводность, а атом иода обнаруживает стремление хотя и медленно, но неуклонно переходить в состояние иона.

Весьма интересно, что эта большая подвижность иодного атома находит себе аналогию именно среди углеродистых соединений. Давно уже было замечено, что органические иодиды вступают в реакцию легче, нежели соответствующие бромиды, а эти последние, в свою очередь, легче, нежели хлориды.[12]

При наличности близкой аналогии между органически связанным галоидом и галоидом комплексных соединений такое соотношение является вполне понятным.

В предыдущем мы рассмотрели отношение к α-диоксимам кобальтиаков пентамминового ряда. Весьма естественно было попытаться распространить соответствующую реакцию и на соединения тетрамминовые, которые, как известно, весьма склонны к различного рода превращениям.

И в самом деле, оказалось, что тела ряда $[Co4aX_2]X$ (где а — аммиак или амин) ведут себя по отношению к α-диоксимам совершенно таким же образом, как и пентамминокобальтиаки.

Так, при действии диметилглиоксима на празеосоль $[Co4NH_3Cl_2]Cl$ в условиях, указанных выше, получаются почти теоретические количества хлоросоединения $[CoNH_3ClD_2H_2]$. Реакция протекает по уравнению



$$[Co4NH_3Cl_2]Cl + 2DH_2 = [CoNH_3ClD_2H_2] + 2NH_4Cl + NH_3.$$

Аналогичным образом из дибромотетрамминовой соли $[Co4NH_3Br_2]Br$, недавно описанной Вернером и Вольбергом,[13] могло быть получено соединение $[CoNH_3BrD_2H_2]$.

Наконец, совершенно аналогичное превращение наблюдается при воздействии 1,2-диоксимов и на такие кобальтиаки, в которых аммиак замещен другими аминами, например пиридином.

Так, при действии диметилглиоксима на кобальтидихлоротетрапиридинхлорид $[Co4PyCl_2]Cl$ вытесняются 3 молекулы пиридина и образуется описанное ниже соединение $[CoPyClD_2H_2]$:



$$[Co4PyCl_2]Cl + 2DH_2 = [CoPyClD_2H_2] + Py + 2Py \cdot HCl.$$

Другой, также довольно общий метод получения комплексов типа $[CoaD_2H_2X]$ [14] первоначально был найден для того частного случая, когда а — пиридин и X=Cl. Впоследствии оказалось, что он пригоден и для многих других случаев.

---

[12] См., например: Meyer V., Jacobson P. Lehrbuch der organischen Chemie. I. 2 Aufl. 1907, S. 272; Wislicenus J., Lieb. Ann., 1882, 212, 239; Hecht W., Conrad M., Brückner C., Z. phys. Chem., 1889, 3, 450; 1889, 4, 273; 1890, 5, 289; 1891, 7, 304; Брусов С., Z. phys. Chem., 1900, 34, 129.

[13] Ber., 1905, 38, 992.

[14] Здесь а означает молекулу моноамина, X — электроотрицательный атом или группу.

Если смешать алкогольные растворы диметилглиоксима (2 мол.) и хлористого кобальта (1 мол.) и прибавить немного пиридина, то при доступе воздуха происходит аутоксидационный процесс



$$2CoCl_2 + 4DH_2 + 4Py + O = 2[CoPyClD_2H_2] + 2PyHCl + H_2O,$$ [15]

в результате которого получается недиссоциированное соединение $[CoPyClD_2H_2]$, почти нерастворимое в воде и алкоголе. В этой реакции диметилглиоксим может быть замещен другими α-диоксимами, например метилэтилглиоксимом, хлор — бромом, иодом, а также остатками NO_2, SCN, NCO и N_3 и, наконец, пиридин — другими аналогичными основаниями — α-пиколином, изохинолином, акридином и пр. Во всех этих случаях получаются кристаллические соединения, обыкновенно весьма трудно растворимые в воде и содержащие электроотрицательные остатки в неионизированном состоянии. Оттенки цвета этих соединений изменяются от красновато-бурого до темно-коричневого. При этом замечается та же правильность, которая наблюдается и для соответствующих аммиачных соединений: тела моноаминового ряда $[CoaD_2H_2X]$ окрашены в более темный цвет, нежели соединения диаминового ряда $[Co2aD_2H_2]X$.

Что касается строения пиридиновых и других аналогичных комплексов, то оно вытекает:

1) из состава этих соединений, аналогичного составу аммиачных дериватов типа $[CoNH_3XD_2H_2]$;

2) из того общего характера (малая подвижность, несклонность к ионизации), которым отличаются атомы X в молекуле $[CoPyXD_2H_2]$;

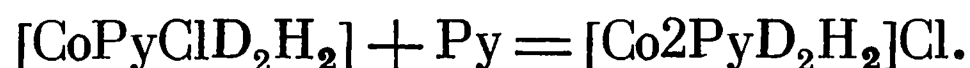
3) из того обстоятельства, что соединение $[CoPyClD_2H_2]$ может быть также получено по методу, разработанному нами для ряда $[CoNH_3XD_2H_2]$, именно из приготовленного Вернером тетрапиридинового кобальтиака $[Co4PyCl_2]Cl$, как на это было указано выше.

Эта последняя реакция, очевидно, совершенно аналогична образованию соединений $[CoNH_3ClD_2H_2]$ и $[CoNH_3BrD_2H_2]$ из дихлоро- и дибромотетрамминовых солей, например



$$[Co4NH_3Cl_2]Cl + 2DH_2 = [CoNH_3ClD_2H_2] + 2NH_4Cl + NH_3.$$

4) При действии избытка пиридина в водном растворе на соединение $(CoPyClD_2H_2]$ фиксируется 1 молекула пиридина и получается хлорид дипиридинового ряда с переходом хлора во внешнюю сферу:



$$[CoPyClD_2H_2] + Py = [Co2PyD_2H_2]Cl.$$

И эта реакция представляет полную аналогию с поведением $[CoNH_3ClD_2H_2]$ и других соединений моноамминового ряда, а потому вместе с вышеприведенными соображениями заставляет причислить к тому же

---

15 Py — пиридин.

ряду и пиридиновое соединение $[CoPyClD_2H_2]$ и придать ему написанное координационное строение.

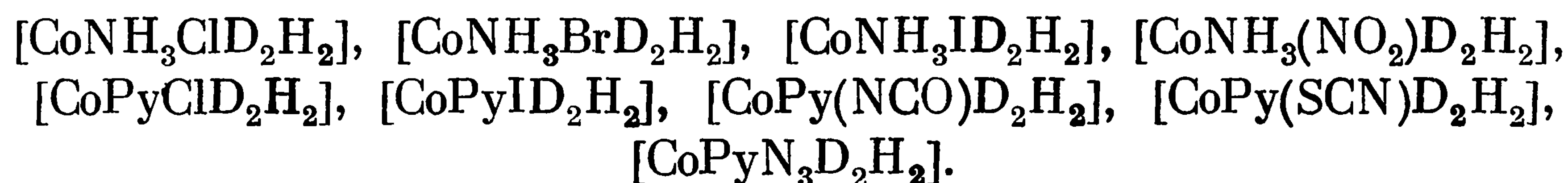
Наконец, необходимо сказать еще несколько слов о том влиянии, которое оказывает замена аммиака пиридином в соединениях типа $[CoaXD_2H_2]$.

Сравнение пиридиновых комплексов $[CoPyXD_2H_2]$ с соответствующими дериватами аммиака обнаруживает весьма заметные различия в свойствах этих соединений. Наиболее существенное различие заключается в том, что пиридиновые соединения в общем гораздо труднее растворимы в воде и притом водные растворы их гораздо легче гидролизуются, нежели растворы соответствующих аммиачных соединений. По-видимому, именно этим обстоятельством следует объяснить более легкую подвижность, например, хлора в соединении $[CoPyClD_2H_2]$ по сравнению с телом $[CoNH_3ClD_2H_2]$.

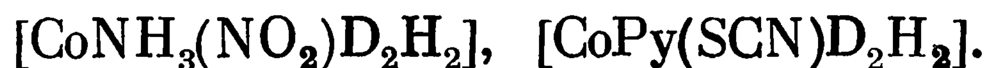
Нельзя не отметить, однако, что переход к диаминовому ряду для пиридиновых соединений сопряжен с большей трудностью.

В заключение приведем перечень всех соединений ряда $[CoaXD_2H_2]$, описание которых содержится в этой статье, а также и в предыдущих сообщениях по данному предмету.

I. Производные диметилглиоксима:


$[CoNH_3ClD_2H_2]$, $[CoNH_3BrD_2H_2]$, $[CoNH_3ID_2H_2]$, $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$, $[CoPyClD_2H_2]$, $[CoPyID_2H_2]$, $[CoPy(NCO)D_2H_2]$, $[CoPy(SCN)D_2H_2]$, $[CoPyN_3D_2H_2]$.

II. Производные метилэтилглиоксима:[16]


$[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$, $[CoPy(SCN)D_2H_2]$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кобальтиамминбромдиметилглиоксимин


$[CoNH_3BrD_2H_2]$

Исходным материалом для получения этого соединения послужила пурпуреосоль пентамминового ряда $(Co5NH_3Br)Br_2$, которая была приготовлена согласно указаниям Иергенсена.[17]

Сначала, исходя из продажного пурпуреокобальтихлорида $[Co5NH_3Cl]\cdot Cl_2$, была получена щавелевая розеосоль $[Co5NH_3H_2O]_2(C_2O_4)_3\cdot 4H_2O$.

---

[16] В этот список не вошло еще несколько соединений, уже полученных и анализированных, но изучение которых еще не вполне закончено. Описание их я предполагаю дать в другом месте.

[17] Z. anorg. Chem., 1898, 17, 460.

20 г продажной пурпуреосоли обливались 250 см^3 воды и 25 см^3 продажного 20—25%-ного аммиака и нагревались при частом взбалтывании (лучше всего с помощью турбины) до растворения. Затем к профильтрованной и охлажденной жидкости прибавлялся до слабокислой реакции концентрированный раствор щавелевой кислоты, и через несколько часов бледно-розовая жидкость отделялась от обильного красного осадка. Последний необходимо промыть водой, пока проба фильтрата, подкисленная HNO_3, не перестанет давать осадка с ляписом. Для удаления воды полезно осадок промыть спиртом и эфиром.[18] Выход 20—24 г.

Полученная таким образом щавелевая соль розеопентамминкобальтиака, по Иергенсену, содержит еще 1—2% лутеосоли, что я могу только подтвердить на основании собственных наблюдений. Для получения розеосоли в совершенно чистом состоянии мы также следовали указаниям Иергенсена.

20 г сырого продукта (розеооксалата) взбалтывались в течение нескольких часов (лучше всего на болтальной машине) с 150 см^3 2%-ного аммиака. При этом розеосоль переходила в раствор, между тем как лутеосоль оставалась нерастворенной. Осадок затем отделялся фильтрованием, промывался 25 см^3 2%-ного аммиака, и фильтрат вместе с промывными водами осаждался щавелевой кислотой до слабокислой реакции. Промытый водой, затем спиртом и эфиром и высушенный на воздухе при обыкновенной температуре осадок представляет собой совершенно чистую розеосоль $[Co5NH_3H_2O]_2(C_2O_4)_34H_2O$.

Для получения бромпентамминбромида $(Co5NH_3Br)Br_2$ мы поступали следующим образом.[19] 10 г очищенной по-предыдущему щавелевой соли нагревались с 30 см^3 воды и 50 см^3 перегнанной бромистоводородной кислоты (постоянно кипящей при 125° 48%-ной HBr, уд. в. 1.49) при погружении в кипящую водяную баню в течение 1—1 $^1/_2$ ч. Бромид выделяется при этом в виде красновато-фиолетового мелкокристаллического осадка, а жидкость над этими последними делается почти бесцветной. По удалении большей части этой жидкости [20] путем декантации прибавлялось 15—20 см^3 воды, и осадок отфильтровывался с помощью насоса на уплотненном [21] фильтре. Промытый смесью из 1 объема перегнанной HBr и 4 объемов воды до удаления щавелевой кислоты, а затем спиртом (для удаления HBr) и эфиром осадок представляет совершенно чистый бромид $[Co5NH_3Br]Br_2$. По данным Иергенсена, 1 часть его при 16° требует для растворения 530 частей воды. Выход лишь немногим ниже теоретического. Реакции, с помощью которых совершается переход от хлорпурпуреохлорида $[Co5NH_3Cl]Cl_2$ к бромпурпуреобромиду $[Co5NH_3Br]Br_2$, могут быть выражены следующими уравнениями:

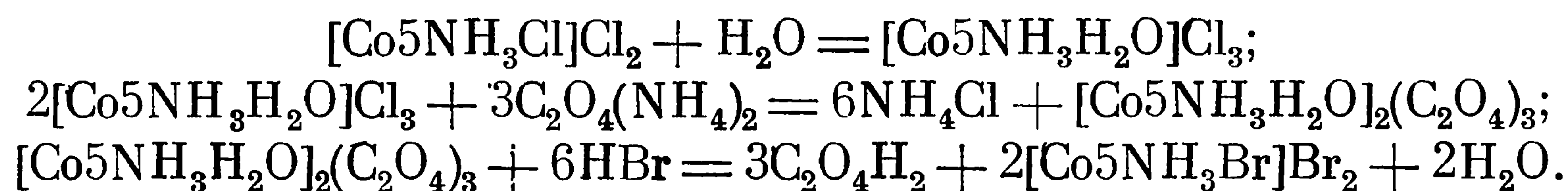
---

[18] Осадок следует сушить при комнатной температуре на воздухе.

[19] Iörgensen S. M. Loc. cit, S. 463. (См. сноску на с. 197. — *Прим. ред.*).

[20] Лучше всего, пока продукт реакции еще не успел охладиться.

[21] Schleicher und Schüll (Düren) gehärtete Filter N 575.



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + H_2O = [Co5NH_3H_2O]Cl_3;$$
$$2[Co5NH_3H_2O]Cl_3 + 3C_2O_4(NH_4)_2 = 6NH_4Cl + [Co5NH_3H_2O]_2(C_2O_4)_3;$$
$$[Co5NH_3H_2O]_2(C_2O_4)_3 + 6HBr = 3C_2O_4H_2 + 2[Co5NH_3Br]Br_2 + 2H_2O.$$

Для получения бромосоединения $[CoNH_3BrD_2H_2]$ 4—4.5 г диметилглиоксима, 8 г пурпуреосоли $[Co5NH_3Br]Br_2$, 25 г уксуснокислого аммония, 10 г уксусной кислоты и 80 $см^3$ воды нагревались в эрленмейеровской колбе на водяной бане при постоянном взбалтывании. Нагревание продолжалось до полного исчезновения фиолетового осадка, взамен которого постепенно появляется крупнокристаллический осадок темно-бурого цвета. Затем несколько охлажденная жидкость отфильтровывалась от выделившихся кристаллов; эти последние промывались холодной водой и нагревались в течение 10—15 мин с 4—5 частями кипящего 95%-ного спирта.[22] Полученное таким образом вещество, отфильтрованное от горячего спирта и промытое еще раз тем же растворителем, обыкновенно уже достаточно чисто. Для дальнейшей очистки его можно еще перекристаллизовать из горячей воды в присутствии небольшого количества уксусной кислоты.

При этом оно выделяется в довольно крупных блестящих иглах темно-бурого цвета. Выход 4 $^1/_2$—5 г.

Анализ[23] перекристаллизованного воздушно-сухого вещества дал такие результаты:

0.1974 г вещества дали 0.0798 г $CoSO_4$
0.1674 г » » 26.7 $см^3$ азота при 16° и 744.5 мм
0.1819 г » » 29.2 $см^3$ » » 17° и 734 мм
0.3854 г » » при перегонке с раствором KOH 0.1808 г NH_3

	Получено, %	Требуется для $[CoNH_3Br(C_4H_7N_2O_2)_2]$, %
Co	15.38	15.27
N	18.17; 17.98	18.17
N (аммиачн.)	3.86	3.64

Тот же самый результат — образование соединения $[CoNH_3BrD_2H_2]$ — получается, если при только что описанной реакции вместо бромпентамминовой соли $[Co5NH_3Br]Br_2$ исходить из бромтетрамминовой $[Co4NH_3Br_2]Br$. В одном опыте из 3.5 г празеосоли и 2.3 г диметилглиоксима получилось около 3 г соединения $[CoNH_3BrD_2H_2]$, чистота которого была проверена анализом (определением азота).[24]

По своему внешнему виду вещество $[CoD_2H_2NH_3Br]$ походит на соответствующее хлористое соединение, но отличается от него несколько более темным цветом. В холодной воде оно трудно растворимо, несколько

[22] В спиртовой раствор переходит при этом не вошедший в реакцию диоксим.

[23] Часть анализов (определений азота), приведенных в этой работе, выполнена практикантами органической лаборатории МГУ.

[24] Празеосоль $[Co4NH_3Br_2]Br$ была получена по Вернеру и Вольбергу (Ber., 1905, 38, 922) с той, однако, разницей, что я исходил из сульфата $(Co4NH_3CO_3)_2SO_4$, а не из соответствующего бромида.

легче — в горячей. Приготовленные на холоду растворы не реагируют с $AgNO_3$. Только при нагревании или при очень долгом стоянии на холоду наступает постепенное помутнение раствора и выделение осадка AgBr. Производя сравнительные опыты, легко, однако, убедиться в том, что атом брома в рассматриваемом соединении более подвижен, нежели атом хлора в $[CoClNH_3D_2H_2]$.

По отношению к крепкой серной кислоте бромосоединение ведет себя так же, как и соответствующее хлоросоединение: на холоду или при слабом подогревании вещество растворяется с розовато-красным цветом без выделения HBr. Последнее наступает только при очень сильном нагревании и сопровождается полным разложением комплекса с выделением $CoSO_4$ и пр.

Такому отношению бромосоединения вполне соответствует ничтожная величина его молекулярной электропроводности:

$$t = 25°, \quad V = 2000, \quad \mu = 0.80.$$

При нагревании бромосоединения с водным раствором уксусноаммиачной соли в присутствии избытка аммиака образуется бромид диамминового основания $[Co2NH_3D_2H_2]Br$.

Реакция происходит в тех же условиях, какие были указаны для соответствующего хлористого производного.[25] Кристаллы бромосоединения постепенно переходят в раствор, из которого при испарении постепенно выпадает желтый мелкокристаллический порошок бромида $[Co2NH_3D_2H_2]Br$. Перекристаллизованное из водного спирта и высушенное при 100° вещество было подвергнуто анализу с таким же результатом:

0.1419 г вещества дали 26.2 см³ азота при 18° и 751 мм

	Получено, %	Требуется для $Co2NH_3(C_4H_7N_2O_2)_2]Br$, %
N	21.08	20.88

То же самое соединение может быть получено и иным путем: осаждением крепкого раствора хлористой соли $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$ бромистым калием или нейтрализацией раствора соответствующего свободного основания бромистоводородной кислотой. Во всех этих случаях получается один и тот же продукт. Нетрудно показать, что в нем атом брома находится в легкоподвижном, ионизированном состоянии: с водным раствором $AgNO_3$ моментально получается осадок AgBr; крепкая серная кислота на холоду легко выделяет HBr.

Кобальтиамминиододиметилглиоксимин $[CoNH_3ID_2H_2]$

Как уже было упомянуто выше, для получения иодосоединения нельзя исходить из солей иодопентамминового ряда, ибо таковые не получены

[25] Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906, с. 91. (См. наст. изд., с. 87. — *Прим. ред.*).

и, по-видимому, не способны к существованию.[26] Зато розеосоль $[Co5NH_3H_2O]I_3$ легко дает искомое соединение при действии на нее диметилглиоксима. Мы опишем прежде всего получение розеоиодида, при котором мы с небольшими отступлениями следовали указаниям Иергенсена.

3 г очищенной, как было указано выше, щавелевой соли розеооснования растворялись при легком подогревании в разведенной иодистоводородной кислоте (30 $см^3$ воды+5 $см^3$ постоянно кипящей водной HI) и затем прибавлялось еще 10 $см^3$ постоянно кипящей HI. Выпавшая розеосоль по охлаждении отделялась фильтрованием (с помощью кислотоустойчивого фильтра Шлейхера и Шелля) и промывалась последовательно разведенной HI-кислотой (1 ч. постоянно кипящей HI и 3 ч. воды) и алкоголем. Выходы близки к теоретическим.

2.5 г розеопентамминиодида с 1.5 г диметилглиоксима, 5 г уксусноаммиачной соли, 4 $см^3$ уксусной кислоты и 18 $см^3$ воды нагревались на водяной бане до исчезновения большей части диоксима, что обыкновенно наступает минут через 10—15. Обильный темно-коричневый яснокристаллический осадок отделяется отсасыванием от горячей еще жидкости и затем обрабатывается кипящим алкоголем для удаления небольшого количества не вошедшего в реакцию диоксима.

Как было указано выше, то же соединение $[CoNH_3ID_2H_2]$ может быть также получено из розеосолей в присутствии иодистого калия. Для примера опишем опыт, воспроизведенный нами с розеохлоридом $[Co5NH_3H_2O]Cl_3$. 2 г розеохлорида нагревались на водяной бане с 2 г диметилглиоксима, 2 г иодистого калия, 6 г уксуснокислого аммония, 5 $см^3$ уксусной кислоты и 25 $см^3$ воды. Образовавшийся обильный осадок иодосоединения, отфильтрованный, промытый водою и горячим спиртом (для удаления избытка диоксима), после высушивания на воздухе весил 2 г. Заметим здесь, что, как уже было указано нами выше, поставленный в совершенно аналогичных условиях опыт с розеохлоридом $[Co5NH_3H_2O]Cl_3$, а также со смесью хлорида с NaBr дал лишь весьма небольшое количество нечистого $[Co5NH_3BrD_2H_2]$. С розеохлоридом $[Co5NH_3H_2O]Cl_3$ не получилось даже следов $[CoNH_3ClD_2H_2]$.

Полученное по одному из вышеописанных способов соединение $[CoNH_3ID_2H_2]$ представляет собой темно-коричневые, почти черные кристаллики, имеющие вид иголочек или маленьких призмочек. Промытое сначала водой, потом горячим спиртом и высушенное над серной кислотой вещество представляется уже достаточно чистым. Анализ его дал такие результаты:

0.1978 г	вещества	дали	0.0708 г $CoSO_4$
0.1116 г	»	»	16.1 $см^3$ N_2 при 20° и 746 мм
0.1633 г	»	»	23.4 $см^3$ N_2 при 17° и 753 мм
0.5430 г	»	»	при перегонке с KOH 0.0216 г NH_3

[26] Л. А. Чугаевым в примечании (см. сноску 11 на с. 193 наст. изд.) указано, однако, что Вернеру «в самое последнее время» удалось получить соединение иодопентамминового ряда. — *Прим. ред.*

	Получено, %	Требуется для $[CoNH_3I(C_4H_7N_2O_2)_2]$, %
Co	13.62	13.62
N	16.20; 16.48	16.21
N (аммиачн.)	3.2	3.24

Вещество труднорастворимо в воде. Водные растворы не реагируют непосредственно с ляписом на холоду. Однако уже через несколько минут после сливания растворов появляется заметная муть (AgI), постепено усиливающаяся. Интересно отметить, что прибавление $AgNO_3$ к водному раствору иодистого соединения, в котором взвешено некоторое количество этого последнего, еще не успевшего раствориться, в первый момент как бы способствует растворению тела $[CoINH_3D_2H_2]$, и лишь через несколько мгновений начинается образование AgI. Получается такое впечатление, как будто первоначально образуется род двойного соединения $AgNO_3$ с $[CoNH_3ID_2H_2]$, которое вслед затем разлагается.

Для электропроводности иодистого соединения при возможно быстрой работе были получены цифры (при 25° и $V=1000$), колеблющиеся около величины $\mu=20$. Эта сравнительно высокая цифра также указывает на наличность гидролиза и, следовательно, на непрочность связи между иодом и кобальтом.

Для дальнейшего выяснения природы вещества $[CoINH_3D_2H_2]$ оно было подвергнуто действию избытка аммиака.

1.5 г $[CoNH_3ID_2H_2]$ и 3 г уксусноаммиачной соли растворялись в 15 см^3 воды и по прибавлении 5 см^3 20%-ного аммиака смесь нагревалась в эрленмейеровской колбочке на водяной бане. Через несколько минут осадок резко изменяется в цвете из темно-коричневого в желтый. По охлаждении желтые кристаллики были отфильтрованы. Они весили после высушивания на воздухе 1.3 г.[27]

Это вещество легко могло быть идентифицировано с продуктом, который получается при осаждении хлорида $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$ (из диметилглиоксима) избытком иодистого калия или натрия.

Очищенное кристаллизацией из воды и высушенное в эксикаторе вещество дало при анализе [28] такие результаты:

0.1327 г вещества дали 22.1 см^3 азота при 19° и 740 мм
0.4835 г » » при перегонке с KOH 0.0368 г NH_3

	Получено, %	Требуется для $[Co2NH_3(C_4H_7N_2O_2)_2]I$, %
N	18.64	18.71
N (аммиачн.)	6.26	6.24

Тождество нашего вещества с продуктом, полученным из хлорида $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$, не оставляет сомнения в его строении. Последнее может

---

[27] Выпаривание маточного раствора дает дальнейшие количества иодида.

[28] Для анализа было взято вещество, полученное по-предыдущему из $[CoNH_3ID_2H_2]$.

только отвечать формуле $[Co2NH_3D_2H_2]I$. В соответствии с этим стоят все его реакции, которые, с одной стороны, являются реакциями на ион I, а с другой — на комплексный ион $[Co2NH_3H_2D_2]$. Так, с влажной окисью серебра желтый иодид дает раствор основания $[Co2NH_3D_2H_2]OH$, из которого в свою очередь легко получаются все остальные соли $[Co2NH_3 D_2H_2]X$. $AgNO_3$ моментально реагирует с выделением AgI; HNO_3+ +крахмальный клейстер дают реакцию на иод; крепкая серная кислота действует на сухую соль, как на KI и т. д. Определение молекулярной электропроводности (при 25°) также дало величину, отвечающую случаю двухионного расщепления:



$$V = 1000; \quad \mu = 91,4.$$

При сопоставлении всех этих свойств и реакций с соответствующим отношением тела $[CoNH_3ID_2H_2]$ с достаточной рельефностью обнаруживается вся разница между обоими веществами и резко выступает истинная природа последнего соединения как неэлектролита.

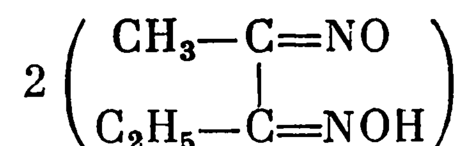
Кобальтиамминнитрометилэтилглиоксимин $[CoNH_3D_2H_2NO_2]$ [29]

В качестве исходного продукта для получения этого соединения мы воспользовались изоксантохлоридом $[Co(NO_2)5NH_3]Cl$,[30] который был приготовлен по указаниям Иергенсена.[31] 20 г продажного пурпуреохлорида $[Co5NH_3Cl]Cl_2$ растворяют при нагревании на водяной бане (при встряхивании) в 300 см³ воды+50 см³ 10%-ного NH_3. Профильтрованную и охлажденную жидкость осторожно нейтрализуют соляной кислотой, прибавляют 20 г (твердого) $NaNO_2$ и после растворения его 10 см³ HCl (уд. веса 1.19) предварительно разбавленной равным объемом воды. Через несколько часов фильтруют в изобилии выделившийся осадок, промывают его холодной водой и сушат на воздухе. Выход около 18 г.

Для получения комплекса $[CoNO_2D_2H_2NH_3]$ наиболее удобными оказались следующие условия.

К 5.2 г диоксима, растворенным в 100 см³ 95%-ного алкоголя, прибавляют 5.8 г изоксантохлорида, 20 г уксусноаммонийной соли и 100 см³ воды. При кипячении этой смеси [32] на сетке в колбе с обратным холодильником скоро все переходит в раствор. После $1^1/_2$-часового кипячения профильтрованную смесь оставляют затем стоять в открытом сосуде.

[29] В этом случае D_2H_2 означает



$$2\begin{pmatrix} CH_3-C{=}NO \\ | \\ C_2H_5-C{=}NOH \end{pmatrix}$$

[30] Можно пользоваться также ксантохлоридом.

[31] Z. anorg. Chem., 1894, 5, 169.

[32] Для избежания толчков полезно бросить в колбу несколько кусочков слабо обожженной глины (от тарелочек, употребляемых для отжимания кристаллов).

При этом обыкновенно дня через два комплексное соединение выпадает в виде темно-бурых кристаллов, нередко довольно крупных и хорошо образованных.

Для очистки вещество полезно 1—2 раза перекристаллизовать из смеси спирта с эфиром.

Анализ перекристаллизованного и высушенного при 100° препарата дал такие результаты:

0.2020 г вещества дали 0.0816 г $CoSO_4$
0.1123 г » » 22.2 см³ азота при 20° и 749 мм

	Получено, %	Требуется для $[CoNH_3(NO_2)(C_5H_9N_2O_2)_2]$, %
Co . . .	15.37	15.51
N	22.30	22.15

Нитросоединение довольно хорошо растворимо в метиловом и этиловом спирте и почти нерастворимо в эфире. Растворимость его в воде заметно больше, нежели для других соединений аналогичного характера, например для соответствующего деривата диметилглиоксима $[CoNH_3(NO_2)D_2H_2]$. В водном растворе вещество не показывает реакций, характерных для NO_2-иона. Так, с подкисленной смесью растворов KI и крахмала оно не дает синего окрашивания.

Такому отношению его к реагентам отвечают и результаты, полученные при определении электропроводности.

В водном растворе при 25° и при разведении $V=1000$ л $\mu=1.71$.

Однако при долгом стоянии, очевидно, происходит медленно идущий гидролиз. Вышеприведенный раствор через 3 дня дал $\mu=3.93$.

Аналогичные результаты были получены для раствора в абсолютном метиловом алкоголе ($t=25°$): $V=1000$, $\mu=0.51$.

В этом случае с течением времени наблюдается лишь весьма слабое изменение электропроводности, а именно: только что упомянутый раствор через сутки дал $\mu=0.84$.[33]

Кобальтипиридинхлордиметилглиоксимин

$[CoPyClD_2H_2]$

4 г кристаллического хлористого кобальта растворяют в 25 см³ 95%-ного алкоголя и смешивают с раствором 4 г диметилглиоксима в 100 см³ кипящего алкоголя; затем к горячей еще жидкости прибавлялось 2 см³ чистого пиридина. При стоянии на воздухе мало-помалу выпадают буроватого цвета кристаллики. Часа через 1½—2 их собирают, на фильтре промывают горячим алкоголем, водой и потом еще раз алкоголем. Таким образом, получается около 4½—5 г чистого хлоросоединения. Оно может

[33] Эти определения выполнены студентом Э. Зиллером и составляют часть систематических исследований по электропроводности комплексных соединений, предпринятых в нашей лаборатории.

быть, хотя и с большими потерями, перекристаллизовано из горячего водного спирта с прибавкой уксусной кислоты.

Анализ воздушно-сухого вещества дал такие результаты:

0.1636 г вещества дали 0.0627 г $CoSO_4$
0.1199 г » » 18.3 см³ влажного азота при 17° и 754 мм

	Получено, %	Требуется для ($CoClPyD_2H_2$), %
Co	14.60	14.61
N	17.57	17.39

То же самое соединение может быть также получено из недавно описанного А. Вернером и Р. Фенстра[34] комплекса $[Co4PyCl_2]Cl \cdot 6H_2O$.

Для получения этого последнего, согласно данным названных авторов, через раствор 20 г хлористого кобальта в 30 см³ воды, смешанный с 30 г пиридина, пропускался ток хлора при охлаждении (температура не должна подниматься выше 40°) до обильного выделения кристаллов. После 3—4-часового стояния на холоду кристаллы отделялись фильтрованием, промывались ледяной водой, спиртом и эфиром и очищались осаждением из водного раствора крепкой соляной кислотой.

1 г соединения $[Co4PyCl_2]Cl \cdot 6H_2O$ был прибавлен к горячему спиртовому раствору [диметилглиоксима] (0.5 г диметилглиоксима в 10 см³ спирта), подкисленному несколькими каплями крепкой уксусной кислоты.

Пиридиновый комплекс тотчас же перешел в раствор с буроватым цветом, а вслед за тем наступило выделение труднорастворимого кристаллического осадка. Через несколько минут охлажденная жидкость была отфильтрована от осадка и последний промыт водой, спиртом и эфиром.

По внешнему виду вещества, по форме его кристаллов (под микроскопом), а также по отношению его к реагентам не могло быть никакого сомнения в том, что это было соединение $[CoPyClD_2H_2]$.

Хлоросоединение представляет собой кристаллическое тело бурого цвета, чрезвычайно трудно растворимое в воде. Свежеприготовленный водный раствор его непосредственно не реагирует с $AgNO_3$. Появление мути наблюдается только спустя некоторое время, хотя в общем и значительно скорее, нежели для соответствующего аммиачного соединения.

При нагревании с водным раствором пиридина на водяной бане, даже продолжительном, соединение $[CoClPyD_2H_2]$ не претерпевает заметных изменений. Наоборот, реакция наступает легко при более высокой температуре.

2 г комплексного соединения были нагреты с 2 см³ пиридина и с 14 см³ воды в запаянной трубке до 120°. Нагревание продолжалось в течение 3 ч. На другой день в трубке образовалось большое количество характерных таблицевидных кристаллов темно-бурого цвета. Эти последние были отделены от маточного раствора, отжаты и перекристаллизованы из воды.

Внешний вид вещества и его реакции не оставили ни малейшего сомнения в том, что это был хлорид дипиридинового основания $[Co2PyD_2H_2]Cl$,

---

[34] Ber., 1906, 39, 1538.

недавно приготовленный и изученный в нашей лаборатории студ. А. Постниковым. Особенно характерно отношение к растворам этого соединения едких щелочей (а также аммиака и сильных аминов), приводящее к образованию труднорастворимого хорошо кристаллизующегося ангидрооснования $[Co2PyD_2H]$, отвечающего нормальному гидрату $[Co2PyD_2H_2]OH$.

Кобальтипиридиниододиметилгиоксимин $[CoPyID_2H_2]$

2 г кристаллической уксуснокобальтовой соли и 1.8 г KI растворяются в 10 см³ воды; полученную жидкость приливают к горячему раствору 2 г диметилглиоксима в 150 см³ 95%-ного алкоголя и затем прибавляют 2 см³ чистого пиридина; темно-бурая жидкость, возможно быстро (еще в горячем состоянии) профильтрованная, постепенно выделяет обильный темно-коричневый кристаллический осадок иодистого соединения. Через 2—3 ч последнее отсасывается с помощью насоса и освобождается от избытка диметилглиоксима кипячением с 95%-ным алкоголем.

Анализ воздушно-сухого препарата дал такие результаты:

0.1683 г вещества дали 22.7 см³ азота при 27.5° и 733 мм

	Получено, %	Требуется для $[CoC_5H_5NI(C_4H_7N_2O_2)_2]$, %
N	14.30	14.18

Кобальтипиридинцианатодиметилглиоксимин $[CoPy(NCO)D_2H_2]$

Получается, подобно предыдущему соединению, смешиванием крепкого водного раствора 3 г уксуснокобальтовой соли и 1.2 г KNCO с горячим раствором 3.5 г диметилглиоксима в 150 см³ 95%-ного алкоголя и прибавлением 2.5 см³ пиридина; представляет собой бурое кристаллическое вещество, почти нерастворимое в воде; часто выделяется в неправильно образованных кристаллах, напоминающих зерна проса.

Анализ:

0.1568 г вещества дали 28 см³ азота при 17° и 751 мм
0.1560 г » » 28.95 см³ азота при 22° и 794 мм

	Получено, %	Требуется для $[Co(C_5H_5N)NCo(C_4H_7N_2O_2)_2]$, %
N	20.48; 20.73	20.53

Соединение $[CoPyN_3D_2H_2]$

К раствору 1 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ в 250 см³ воды был прибавлен разведенный раствор 6 г K_2CO_3. Отфильтрованный и промытый водой до исчезновения щелочной реакции осадок был затем облит 15—16 см³ 3%-ного (продаж-

ного от Шухарда) раствора азотистоводородной кислоты, и по прибавлении горячего раствора 1 г диметилглиоксима в 80 $см^3$ алкоголя и 1 $см^3$ пиридина темно-бурая жидкость быстро пропускалась через складчатый фильтр.

Из раствора мало-помалу выделялись красивые буровато-красные иголочки. Через сутки выделившиеся кристаллы отфильтровывались и промывались спиртом. Выход немного менее 1 г.

Вещество не растворяется ни в воде, ни в спирте, ни в других обычных растворителях. При обыкновенной температуре сохраняется неопределенно долгое время, а также выносит без изменения и потери в весе продолжительное нагревание до 100°. Вообще отличается большой устойчивостью, при сильном нагревании на платиновой пластинке разлагается со слабой вспышкой.

Состав вещества был установлен анализом:

0.1628 г вещества дали 0.0609 г $CoSO_4$
0.1310 г » » 31.6 $см^3$ азота при 20° и 752 мм

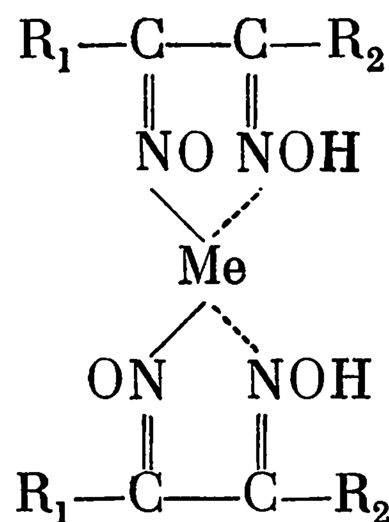
	Получено, %	Требуется для $[Co(C_5H_5N)N_3(C_4H_7N_2O_2)_2$, %
Co	14.23	14.37
N	27.31	27.36

О НОВОМ РЯДЕ КОМПЛЕКСНЫХ КИСЛОТ *[1]

Из лаборатории органической и общей химии Московского технического училища

До настоящего времени мною были описаны и ближе изучены две группы комплексных диоксиминокобальтиаков.[2]

К одной из этих групп принадлежат соединения диаминового ряда $[Co2aD_2H_2]X$, в которых диоксиминовый комплекс



входит в состав сложного катиона $[Co2aD_2H_2]$ вместе с атомом кобальта и двумя молекулами основания a.

К этому ряду относятся такие соединения, как $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$, $[Co2C_2H_5NH_2D_2H_2]NO_3$, $[Co2PyD_2H_2]NO_3$ и пр.

В таких солях кислотный остаток X представляется легкоподвижным и склонным к (моментально протекающим) реакциям обменного разложения (Cl реагирует с $AgNO_3$, остаток азотной кислоты — с уксуснокислой солью нитрона и т. п.).

С точки зрения теории А. Вернера, в этих соединениях остаток X находится во второй (внешней) координационной сфере и как таковой при растворении в подходящем растворителе (воде, метиловом алкоголе) легко переходит в состояние иона.

В соответствии с этим молекулярная электропроводность таких соединений (при 25° и разведении 1000 л) колеблется около величины 100, а понижение температуры замерзания водных растворов указывает на расщепление частицы по двухионному типу.

К другой группе диоксиминокобальтиаков относятся моноаминосоединения, в частице которых содержится только одна молекула амина, соответствующие общей схеме $[CoaD_2H_2X]$.

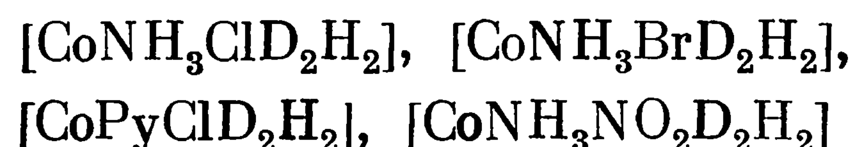
---

* ЖРФХО, 1909, 41, 1355.

[1] Доложено на I Менделеевском съезде в С.-Петербурге (декабрь, 1907).

[2] Чугаев Л. Тр. лаб. орган. и об. химии Моск. техн. училища, 1906, вып. II, 1907, вып. IV; Z. anorg. Chem., 1905, 46, 160; Ber., 1906, 39, 2692; 1907, 40, 3498; ЖРФХО, 1909, 41, 167, 184.

Вместе с тем остаток X уже не обладает свойствами иона. Так, в соединениях



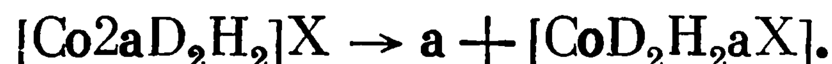
$$[CoNH_3ClD_2H_2],\ [CoNH_3BrD_2H_2],$$
$$[CoPyClD_2H_2],\ [CoNH_3NO_2D_2H_2]$$

хлор и бром не реагируют (непосредственно) с раствором $AgNO_3$, нитритная группа не обнаруживается иодокрахмальной реакцией и т. д.

Электропроводность соединений этой группы близка к 0 (ибо нет или почти нет ионизации), а депрессия в водных растворах, хотя до сих пор и не была еще в этом случае предметом изучения, не должна заметным образом отклоняться от нормы (соответственно $i=1$).

Остаток X находится, следовательно, в первой координационной сфере в непосредственной связи с атомом кобальта.

Таким образом, в полном согласии с требованиями координационной теории удаление одной частицы аммиака или амина из комплексной молекулы лишает один кислотный остаток свойств иона и как бы вдвигает его во внутреннюю сферу



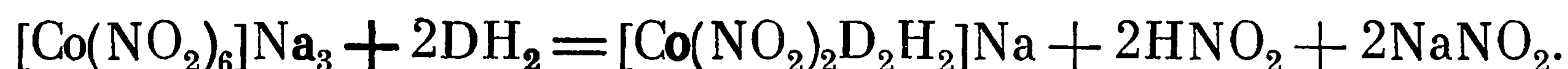
$$[Co2aD_2H_2]X \rightarrow a + [CoD_2H_2aX].$$

Но, последовательно проводя и прилагая к данному случаю теорию Вернера, можно сделать еще один шаг дальше и предвидеть существование нового ряда комплексных кобальтиаков, образующихся из моноаминосоединений через полную потерю аммиака (или амина). Именно по аналогии с другими случаями, разобранными цюрихским ученым, можно ожидать образования соединений типа $[CoD_2H_2X_2]Me$, где координационное место выделившегося амина заступает новый кислотный остаток X, а отвечающий этому последнему металл Me (или водород) остается во второй сфере в качестве катиона.

В отличие от соединений моноаминового ряда, эти комплексы должны обладать свойствами хороших электролитов (μ около 100 ед.); в отличие же от тел диаминового ряда атом кобальта должен входить в этих соединениях в состав комплексного аниона $[CoD_2H_2X_2]^-$ (а не катиона). Соединения этого типа действительно существуют и притом могут обладать значительной степенью прочности, как это будет показано в дальнейшем изложении.

Проще всего удается получить ряд солей кобальтидинитродиметилглиоксиминовой кислоты общей формулы $Me[CoD_2H_2(NO_2)_2]$, где Me обозначает одноатомный металл.

При нагревании концентрированного водного раствора кобальтигексанитрита $[Co(NO_2)_6]Na_3$ с небольшим избытком против теории (2 мол.) диметилглиоксима происходит довольно энергичная реакция, сопровождаемая выделением больших количеств окислов азота и протекающая согласно следующему уравнению:

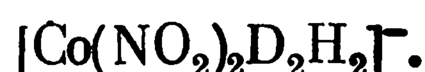


$$[Co(NO_2)_6]Na_3 + 2DH_2 = [Co(NO_2)_2D_2H_2]Na + 2HNO_2 + 2NaNO_2.$$

Таким образом, две молекулы диметилглиоксима вытесняют из молекулы гексанитрита 2 частицы азотистонатриевой соли и 2 частицы азотистой кислоты.

Путем обменного разложения натриевой соли с солями Li, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Ca, Sr, Ba получаются хорошо кристаллизующиеся соли кислоты $[Co(NO_2)_2D_2H_2]H$. Подобные же соли получаются при обменном разложении $Na[Co(NO_2)_2D_2H_2]$ с хлористым аммонием, солянокислым гидроксиламином, а также с солями органических аминов, например этиламина, диизобутиламина и пр.

Состав этих солей был установлен анализами, и таким образом доказано присутствие в них общего комплексного аниона

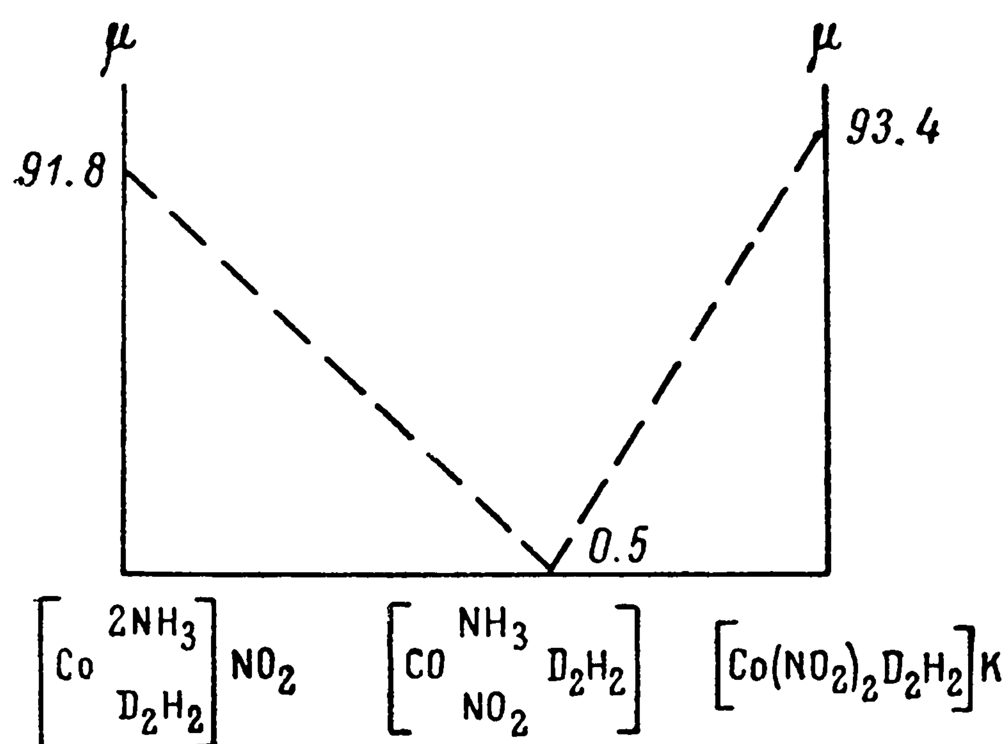


$$[Co(NO_2)_2D_2H_2]^-.$$

Наиболее полно обследованы в этом отношении соли: аммонийная, этиламмонийная и диизобутиламмонийная. Результаты анализов этих солей приведены ниже в экспериментальной части.

Для дальнейшей характеристики нашей комплексной кислоты могут служить результаты, полученные при измерении электропроводности ее солей, полученные главным образом при содействии студента Э. Зиллера. Они свидетельствуют о двухионном расщеплении солей $Me[CoD_2H_2(NO_2)_2]$ в водном растворе, как того и следует ожидать на основании данных анализа и химических превращений этих соединений. Если взять для примера электропроводность калийной соли $K[Co(NO_2)_2D_2H_2]$ при разведении 1000 л и сопоставить ее с соответствующими величинами для соединений $[Co2NH_3D_2H_2]NO_2$ и $[CoNH_3D_2H_2(NO_2)]$, то получится закономерное изменение, вполне подтверждающее требования теории Вернера. При постепенном уменьшении числа частиц аммиака в молекуле комплексного соединения молекулярная электропроводность, начиная от величины, близкой к 100 ед. для соли диамминового основания, сначала падает и проходит практически через 0, а затем вновь поднимается почти до первоначальной величины:

	μ ($V = 1000$; $t = 25°$)
$[Co2NH_3D_2H_2]NO_2$ . . .	91.8
$[CoNH_3NO_2D_2H_2]$ . . .	0.5
$[Co(NO_2)_2D_2H_2]K$ . . .	93.4

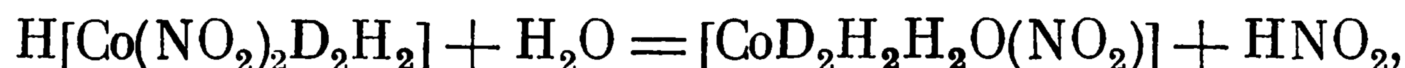


Эти соотношения особенно наглядно представлены на прилагаемой диаграмме.

Из солей $Me[Co(NO_2)_2D_2H_2$ легко может быть получена и свободная кислота $[Co(NO_2)_2D_2H_2]H+H_2O$. Эта последняя выделяется в виде сравнительно трудно растворимого кристаллического осадка, если к не слиш-

ком разбавленному раствору натриевой или какой-либо другой растворимой соли ее прибавить соляной кислоты в небольшом избытке. Вместо соляной можно взять какую-нибудь другую сильную кислоту, например азотную: результат получится тот же. Свободная кобальтидинитродиметилглиоксиминовая кислота отличается сравнительно большой степенью прочности. На воздухе она сохраняется почти без изменения в течение довольно продолжительного времени. Несколько легче (может быть, под влиянием каталитических воздействий) разлагается она при хранении в замкнутом пространстве, особенно же легко при нагревании до 100°.

Водные растворы ее на холоду также довольно постоянны. При долгом стоянии их, однако, происходит заметный гидролиз, сопровождаемый выделением свободной азотистой кислоты. Несравненно быстрее процесс этот, отвечающий уравнению



$$H[Co(NO_2)_2D_2H_2] + H_2O = [CoD_2H_2H_2O(NO_2)] + HNO_2,$$

протекает при повышенной температуре, например при кипячении раствора. При этом происходит образование труднорастворимого комплекса $[CoD_2H_2H_2O(NO_2)]$, принадлежащего к классу неэлектролитов; одна из нитрогрупп выделяется вместе с H-ионом, а на ее место становится молекула воды.

Свойства этого соединения, химическая природа которого определяется неспособностью нитрогруппы к ионным реакциям, а также ничтожной величиной молекулярной электропроводности (μ=3.0 при V=1000 л и t=25°), вполне гармонируют с координационной теорией. В этом соединении мы имеем первый пример аквокобальтидиоксимина, т. е. такого диоксиминокобальтиака, в котором с атомом кобальта наряду с группой D_2H_2 связана молекула воды. Свободная кислота $H[CoD_2H_2(NO_2)_2]$ представляет собой сильную кислоту, окрашивающую лакмус в ярко-красный цвет и вытесняющую угольную кислоту из карбонатов. Она прекрасно проводит электрический ток, как это видно из приведенных ниже в экспериментальной части цифр μ для различных концентраций (при V=2000 л μ=338.3). С другой стороны, по данным электропроводности соответствующих солей легко вычислить подвижность аниона $[Co(NO_2)_2D_2H_2]^-$ при 25°: получается величина, близкая к 18. Отсюда, зная подвижность водородного иона при 25° (365),[3] можно вычислить (приближенно) и степень ионизации комплексной кислоты для различных концентраций:

V, л	Степень диссоциации (в %) кислоты $H[Co(NO_2)_2D_2H_2]$
250	88.3
500	89.1
1000	88.8
2000	88.3

[3] Ср., например: Lehfeld R. A., Electrochemestry, 1, 95. (Л. А. Чугаев не указывает год издания журнала. — *Прим. ред.*).

Таким образом, по силе своей наша комплексная кислота лишь немногим уступает сильным минеральным кислотам.

С течением времени электропроводность кислоты медленно понижается, как это явствует из цифр, приводимых ниже в экспериментальной части, и потому появляется возможность следить за постепенным гидролизом кислоты, который, как мы видели, приводит к образованию нитроакво-соединения $[CoD_2H_2(NO_2)H_2O]$.

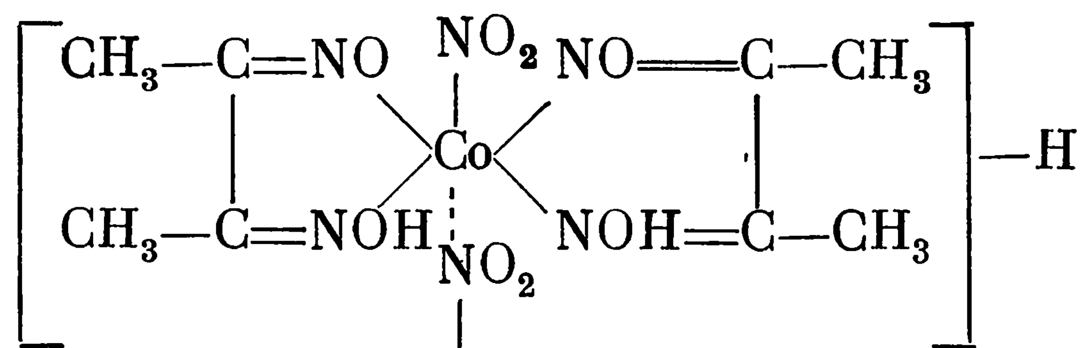
Существование свободной кислоты, и притом сравнительно устойчивой, в ряду комплексных кобальтиаков представляется явлением исключительным. До сих пор (если не считать цианкобальтовых солей, стоящих в значительной степени особняком) известны только следующие соли аналогичного типа:



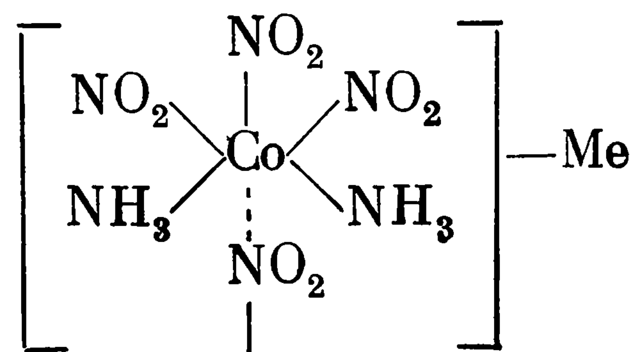
$$[Co(NO_2)_4 2NH_3]Me,\ [Co(C_2H_4)_2 2NH_3]Me,\ [Co(C_2O_4)_3]Me_3 \text{ и } [Co(NO_2)_6]Me_3.$$

Все эти кислоты [отвечающие этим солям] настолько неустойчивы, что до сих пор не могли быть получены в свободном состоянии. Значительная степень прочности, отличающая кислоту $[CoD_2H_2(NO_2)_2]H$, еще лишний раз подчеркивает то огромное влияние, которое оказывает на повышение степени устойчивости комплексной молекулы вступление в нее характерной для диоксиминов атомной группы D_2H_2.

Что касается до строения кобальтидинитродиметилглиоксиминовой кислоты и ее солей, то таковое вполне определяется достаточно уже обоснованной нами выше координационной формулой $[Co(NO_2)_2D_2H_2]H$. Мы представляем себе диоксиминовый комплекс D_2H_2 как связанный с атомом кобальта по тому же «амфотерному» типу, как и для других представителей класса диоксиминов: две группы NO играют роль кислотных остатков, две группы NOH — роль молекул аммиака или аминов; из нитрогрупп одна связана с атомом кобальта главным сродством, другая — только побочным; главным же сродством она связана с водородом, находящимся во внешней сфере. Таким образом, получается следующая схема:



Наша кислота оказывается, следовательно, ближайшим аналогом кислоты Эрдмана $H[Co2NH_3(NO_2)_4]$, для которой давно известен ряд солей типа $[Co2NH_3(NO_2)_4]Me$. Строение этих солей выразится вполне аналогично только что изображенной схеме:



В заключение укажем, что способностью образовать комплексные кислоты с остатком CoD_2H_2 не составляет исключительной принадлежности нитрогруппы NO_2. Наши исследования показали, что эта последняя может быть замещена родановым остатком SCN, причем образуются соли типа $[CoD_2H_2(SCN)_2]Me$, отличающиеся, по-видимому, меньшей степенью устойчивости, нежели описанные в этой работе соли динитрокислоты. Существуют, по-видимому, также производные кислот $[CoD_2H_2X_2]H$, где X — галоид и т. д. Исследование этих соединений еще не закончено и продолжается в настоящее время.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для получения комплексной кислоты $H\left[Co\begin{matrix} D_2H_2 \\ \\ (NO_2)_2 \end{matrix}\right]$ и ее солей служила мне натриевая соль $Na[CoD_2H_2(NO_2)_2]$, которая, как было указано выше, легко получается при взаимодействии диметилглиоксима с кобальтигексанитритом $[Co(NO_2)_6]Na_3$.

25 г гексанитрита в 10%-ном водном растворе нагреваются на водяной бане с 18—20 г диметилглиоксима при постоянном взбалтывании. По окончании выделения окислов азота продолжают нагревание еще в течение около 10 мин, затем охлаждают и отфильтровывают от непрореагировавшего диметилглиоксима.[4]

Осадок промывают водой и, присоединив промывные воды к фильтрату, выпаривают на водяной бане до появления кристаллов. По охлаждении большая часть натриевой соли выделяется нередко в довольно крупных кристаллах. Выпариванием маточного раствора можно получить еще некоторое количество несколько менее чистого продукта. Выход около 20 г неперекристаллизованной воздушно-сухой соли. Для очистки ее лучше всего перекристаллизовать из 90—95%-ного спирта, в котором она сравнительно трудно растворима на холоду, легче при нагревании.

С растворимыми солями целого ряда оснований натриевая соль дает характерные осадки солей $Me[CoD_2H_2(NO_2)_2]$, частью трудно растворимые в воде. Цвет солей желтовато-бурый, если только взят неокрашенный катион. Для воспроизведения этих реакций лучше брать не слишком разбавленные (например, 10%-ный) растворы Na-соли.

---

[4] При употреблении продажной соли $Na_3Co(NO_2)_6$ (от Кальбаума), содержащей никель, осадок окрашен в красный цвет от примеси диоксимина никеля.

Соли калия KCl, KNO_3, $K(CH_3COO)$ и пр. дают осадок, обильно выделяющийся только из концентрированных растворов или при избытке реактива и образующий красивые многогранные призмы.

Соли рубидия RbCl и пр. — осадок, труднее растворимый в воде, нежели предыдущий. Под микроскопом длинные иглы или призмы.

Соли цезия, например CsCl, — мелкокристаллический осадок. труднорастворимый в холодной воде.

Соли аммония NH_4Cl, $NH_4(CH_3COO)$ и пр. дают обильный осадок, состоящий из мелких иголочек или призм.

Соли лития, например LiCl, дают осадок только из очень концентрированных растворов при большом избытке реагента.

Азотнокислое серебро $AgNO_3$ — осадок мелко кристалличен и трудно растворим в воде; под микроскопом — пластинки и короткие призмочки.

Хлористый барий $BaCl_2$ дает золотисто-желтый осадок; под микроскопом — очень красивые кососрезанные призмы.

Хлористоводородная соль этиламина $C_2H_5NH_2 \cdot HCl$. Под микроскопом — почти прямоугольные пластинки.

Уксуснокислый анилин. Под микроскопом — длинные призмы или иглы.

Углекислый гуанидин $\left[\begin{matrix} NH_2 \\ NH_2 \end{matrix}\!\!>C{=}NH\right]_2 H_2CO_3$. Осадок представляет под микроскопом длинные, часто параллельно сросшиеся иглы.

Иодистый триметилсульфоний $(CH_3)_3SI$. Осадок состоит из чешуек или пластинок с красивым блеском; под микроскопом — пластинки с прямоугольным основанием.

Хлористоводородный эфир гликоколя ($NH_2{-}CH_2COOC_2H_5 \cdot HCl$) образует обильный осадок, под микроскопом представляющий скопление нежных плоских и очень тонких игл.

Калийная соль $K[CoD_2H_2(NO_2)_2]$

Получается обменным разложением натриевой соли с хлористым или с уксуснокислым калием, причем калийная соль берется в избытке.

Очищенная кристаллизацией из воды или лучше спирта, в котором она также несколько растворима, соль эта образует призматические кристаллы желтовато-бурого цвета. Определение азота в веществе, высушенном при 100°, указывает на состав, вполне соответствующий формуле $K[CoD_2H_2(NO_2)_2]$, которая, в свою очередь, находится в полном согласии с составом других солей комплексной кислоты, установленным (см. ниже) более подробными анализами.[5]

---

[5] Часть анализов, приведенных в этой работе, выполнена практикантами нашей лаборатории.

0.1551 г вещества дали 27.2 $см^3$ N_2 (19°, 754 мм)
0.1983 г » » 34.6 $см^3$ N_2 (17°, 753 мм)

	Получено, %	Требуется для $\left[Co{(NO_2)_2 \atop (C_4H_7N_2O_2)_2}\right]K$, %
N	19.99; 20.00	20.06

Определение молекулярной электропроводности в водном растворе при 25° дало такие результаты:

V	500	1000
μ	91.8	93.4

Рубидиевая соль $\left[Co{(NO_2)_2 \atop D_2H_2}\right]Rb$

Получается, подобно предыдущей, из натриевой соли и хлористого рубидия. По свойствам весьма напоминает калийную соль. Анализ воздушно-сухого препарата дал такие результаты:

0.1523 г вещества дали 23.8 $см^3$ N_2 (19°, 758 мм)
0.3040 г » » 47.5 $см^3$ N_2 (19°, 757 мм)

	Получено, %	Требуется для $\left[Co{(NO_2)_2 \atop (C_4H_7N_2O_2)_2}\right]Rb$, %
N	17.92; 17.78	18.03

Электропроводность при 25°:

V . . .	500	1000	2000
μ	95.3	96.8	97.4

Аммонийная соль $NH_4[CoD_2H_2(NO_2)_2]\cdot H_2O$

Легко получается осаждением крепких растворов натриевой соли хлористым или уксуснокислым аммонием. Осадок, промытый небольшим количеством холодной воды и отжатый между листами фильтровальной бумаги, очищается кристаллизацией из горячей воды. Анализ тщательно отжатой соли дал такие результаты:

0.2114 г вещества потеряли при 100° 0.0085 г
0.1624 г » дали при сжигании 0.1394 г CO_2 и 0.7028 г H_2O
0.1632 г » » 0.0164 г $CoSO_4$

	Получено, %	Требуется для $\left[Co{(NO_2)_2 \atop (C_4H_7N_2O_2)_2}\right]NH_4\cdot H_2O$, %
H_2O	4.02	4.32
C	23.41	23.00
H	5.01	4.83
Co	14.31	14.14

Другая часть вещества была анализирована после высушивания при 100° до постоянного веса:

0.2060 г вещества дали 0.1847 г CO_2 и 0.0837 г H_2O
0.1750 г » » 38.3 см³ N_2 (749 мм, 29°)
0.1557 г » » 34.5 см³ N_2 (749 мм, 24°)

	Получено, %	Требуется для $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(C_4H_7N_2O_2)_2\end{matrix}\right]NH_4$, %
C	24.45	24.04
H	4.55	4.54
N	24.69; 24.48	24.61

Аммонийная соль кристаллизуется в небольших призмочках, сравнительно трудно растворимых в холодной воде, значительно легче в горячей.

Определение молекулярной электропроводности в водном растворе дало такие результаты (студент Э. Зиллер):

V	1000	2000
μ	92.1	94.1

Этиламмонийная соль $[Co(NO_2)_2D_2H_2]HNH_2C_2H_5+H_2O$

Получается обменным разложением из натриевой соли и хлористоводородного этиламина. Очищенный двукратной кристаллизацией из горячей воды и высушенный на воздухе препарат дал при анализе такие результаты:

0.2327 г вещества дали 0.0810 г $CoSO_4$
0.1840 г » » 35 см³ N_2 (14°, 757 мм)
0.2178 г » » 41.5 см³ N_2 (17°, 743 мм)
0.1559 г » » 30.5 см³ N_2 (21°, 755 м)
0.3469 г » » 0.3429 г CO_2 и 0.1652 г H_2O
0.2992 г » » при отгонке со щелочью количество этиламина, отвечающее 0.0318 г H_2SO_4

	Получено, %	Требуется для $\left[Co\begin{matrix}(NO_2)_2\\(C_4H_7N_2O_2)_2\end{matrix}\right]C_2H_8N + H_2O$, %
Co	13.24	13.24
N	22.30; 22.11; 22.27	22.06
C	26.96	26.94
H	5.33	5.43
N (аминов.)	3.05	3.15

Диизобутиламмонийная соль $[Co(NO_2)_2D_2H_2]HNH(C_4H_9)_2$

Получается так же, как и этиламиновая и, подобно этой последней, может быть очищена кристаллизацией из горячей воды, причем выделяется в виде желтовато-бурых иголочек, растворимых в воде и спирте.

Вещество в отличие от этиламиновой соли не содержит кристаллизационной воды.

Анализ препарата, тщательно отжатого между листами пропускной бумаги, дал следующие результаты:

0.1854 г вещества дали 0.0572 г $CoSO_4$
0.1758 г » » 0.2443 г CO_2 и 0.1062 г H_2O
0.2641 г » » 45 см³ N_2 (19°, 754 мм)
0.1884 г » » 32 см³ N_2 (20°, 765 мм)
0.2066 г » » при перегонке со щелочью количество амина, потребовавшее для нейтрализации 0.0197 г H_2SO

	Получено, %	Требуется для $\left[Co{(NO_2)_2 \atop (C_4H_7N_2O_2)_2}\right]HNH(C_4H_9)_2$, %
Co	11.74	11.53
C	37.90	37.53
H	6.76	6.70
N	19.42; 19.57	19.21
N (аминов.)	2.73	2.75

Свободная кислота $H[CoD_2H_2(NO_2)_2]+H_2O$

Для получения свободной кислоты к не слишком разведенному раствору ее натриевой соли по каплям и при охлаждении приливают крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19) до прекращения образования осадка. После этого жидкость немедленно отделяют от выпавших кристаллов отсасыванием на кислоустойчивом фильтре Шлейхера и Шелля и промывают холодной водой до исчезновения реакции на хлор. При этом происходит неизбежная потеря, так как кислота заметно растворима в воде. После промывания осадок лучше всего отжать на пористой пластинке и высушить на воздухе при обыкновенной температуре. Можно также применить отжимание под прессом на фильтровальной бумаге.

Анализ очищенного согласно предыдущему препарата дал такие результаты:

	Получено, %	Требуется для $H\left[Co{(NO_2)_2 \atop (C_4H_7N_2O_2)_2}\right]+H_2O$, %
Co	14.73; 14.68	14.74
N	20.98; 20.66; 20.95; 20.90	21.04

Определение воды не могло быть воспроизведено непосредственно, так как при нагревании даже значительно ниже 100° вещество подвергается глубокому разложению, причем, кроме воды, происходит также потеря элементов азотистой кислоты. Продукт этой реакции ближе еще не изучен.

Свободная кислота кристаллизуется в пластинках или коротких шестигранных призмах; без изменения растворима в холодной воде.

Определение молекулярной электропроводности водных растворов при 25° дало такие результаты:

V	I	II	Среднее
250	338.3	337.8	338.1
500	342.7	340.1	341.4
1000	342.0	338.2	340.1
2000	339.6	337.0	338.3

Следующие цифры могут служить иллюстрацией постепенного изменения электропроводности [6] с течением времени:

V	$\tau = 0$ ч	$\tau = 18$ ч	$\tau = 20$ ч	$\tau = 40$ ч
250	338.3	328.8	—	320.0
500	342.7	—	—	407.8
1000	342.0	—	319.5	308.8

На следующем опыте можно видеть влияние температуры, при которой находился раствор.

При $V=1000$ л электропроводность понизилась с $\mu=343.6$ в течение 18 ч при 15° до 336.5, а при 25° — до 328.7.

Постепенное падение электропроводности, наблюдаемое при хранении водных растворов, указывает на медленно протекающий гидролиз, сопровождаемый выделением малоионизированной азотистой кислоты, как это уже было отмечено выше. За ходом этой реакции весьма удобно наблюдать, пользуясь иодокрахмальным реактивом: свежеприготовленный раствор кислоты с подкисленным раствором иодистого калия и крахмала не дает синего окрашивания, но последнее появляется постепенно, с течением времени, становясь все более и более интенсивным.

Значительно быстрее протекает гидролиз при хранении растворов кислоты в метиловом алкоголе. По всей вероятности, здесь выделяющаяся при реакции азотистая кислота по мере своего образования вступает во взаимодействие с CH_3OH и дает азотистый эфир. Вот результаты определения электропроводности ($V=1000$ л, $t=25°$), полученные Э. Зиллером:

Время, мин . . .	9	10	13	16	19	22	25	45
μ	89.1	84.9	74.9	66.4	60.8	54.3	50.1	32.7

Через сутки величина μ спустилась до 7.12. В этом опыте раствор кислоты в метиловом спирте сохранялся при 25°. Параллельный опыт, в котором эта температура была избрана 15°,[7] дал цифру электропроводности через 45 мин $\mu=40.7$ (вместо 32.7 для 25°). Таким образом, и здесь температура оказывает заметное влияние.

---

[6] При этом V означает по-прежнему разведение в литрах, τ — время, протекшее с момента приготовления раствора до начала определения. Растворы в этой серии опытов сохранялись при 25°.

[7] Сами определения электропроводности во всех случаях были произведены при 25°.

Кобальтинитроакводиметилглиоксимин $[CoNO_2H_2OD_2H_2]$

Если приготовленную по-предыдущему свободную динитрокислоту облить достаточным количеством воды и нагреть на водяной бане, то сначала все переходит в раствор, но вслед затем начинают выделяться характерные, иногда довольно крупные кристаллы темно-бурого цвета, по большей части поднимающиеся на поверхность раствора. При этом ясно слышится запах окислов азота. После $^1/_4$—$^1/_2$-часового нагревания на водяной бане в открытом сосуде реакционная смесь охлаждается и осадок отделяется фильтрованием. Промытое холодной водой вещество обыкновенно уже достаточно чисто, но оно может быть еще перекристаллизовано из горячей воды, подкисленной несколькими каплями уксусной кислоты.

Анализ воздушно-сухого препарата дал такие результаты:

0.1668 г	вещества	дали	0.0744 г $CoSO_4$
0.1548 г	»	»	27.8 см³ N_2 (21°, 742 мм)
0.1501 г	»	»	26.4 см³ N_2 (24°, 757 мм)
0.0921 г	»	»	16.2 см³ N_2 (21°, 756 мм)

	Получено, %	Требуется для $[CoNO_2H_2O(C_4H_7N_2O_2)]$, %
Co. . . .	16.97	16.70
N	19.95, 19.65 19.91	19.87

Вода очень крепко связана и не удаляется даже при продолжительном нагревании до 100°. При кипячении с едкими щелочами не выделяется заметных количеств летучих оснований (NH_3 и пр.).

Определение электропроводности, проведенное в водном растворе при 25°, дало очень маленькое значение: $\mu=3.0$ ($V=1000$). Таким образом, вещество почти не проводит электрический ток, и это находится, по-видимому, в связи с тем обстоятельством, что водные растворы вещества не вызывают синего окрашивания подкисленного крахмального раствора иодистого калия и вообще не показывают реакции с ионами NO_2^-.[8]

---

[8] Последний абзац переведен из статьи, напечатанной Л. А. Чугаевым в Ber., 1908, 41, 2226. — *Прим. ред.*

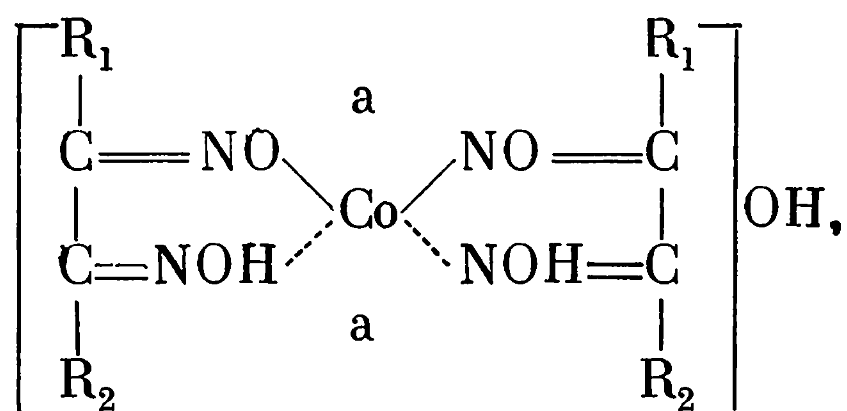
О НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСАХ ИЗ РЯДА ДИОКСИМИНОВ *

В настоящей статье содержатся результаты исследований, предпринятых с целью дальнейшего изучения некоторых комплексных соединений из ряда диоксиминов. Экспериментальная часть работы выполнена под моим руководством, частью еще в лаборатории органической и общей химии Московского технического училища студентами А. Постниковым, И. Киреевым и Ив. Тищенко, частью же в лаборатории неорганической химии С.-Петербургского университета Б. П. Афанасьевым.

I. О КОМПЛЕКСНОМ КОБАЛЬТИАКЕ, СОДЕРЖАЩЕМ ПИРИДИН И ОСТАТОК ДИМЕТИЛГЛИОКСИМА

(Совместно со студентом А. Постниковым)

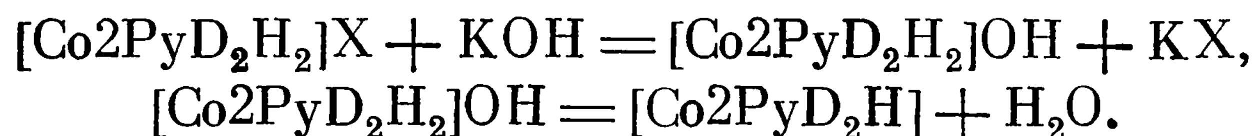
В моих прежних исследованиях [1] о комплексных соединениях, образованных α-диоксимами с солями тяжелых металлов VIII группы периодической системы, было, между прочим, указано на существование ряда комплексных оснований типа $[Co2aD_2H_2]OH$:



где a означает молекулу аммиака или амина. До сих пор были изучены, кроме ряда солей аммиачного основания $[Co2NH_3D_2H_2]X$, отвечающего диметилглиоксиму, еще ряды, соответствующие метиламину, этиламину и пиридину. Соли пиридинового ряда $[CoD_2H_22Py]X$ еще очень мало изучены, и потому я предложил Постникову заняться ими более подробно.

Наиболее интересные результаты получились при исследовании свободного основания, которое образуется в виде красивых коричневых кристалликов, труднорастворимых в воде, при действии едких щелочей или аммиака на соли $[Co2PyD_2H_2]X$.

Основание это, как показали анализы, соответствует не нормальной гидратной форме, а ангидридной — при выпадении его из раствора происходит потеря элементов воды:



$$[Co2PyD_2H_2]X + KOH = [Co2PyD_2H_2]OH + KX,$$
$$[Co2PyD_2H_2]OH = [Co2PyD_2H] + H_2O.$$

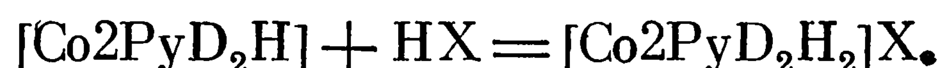
---

* ЖРФХО, 1910, 42, 1466.

[1] См. с. 62 наст. изд. — *Прим. ред.*

Незначительная величина молекулярной электропроводности: $\mu=7.0$ при разведении в 1000 л и при 25° — подтверждает справедливость принятой нами координационной формулы $[Co2PyD_2H_2]$.

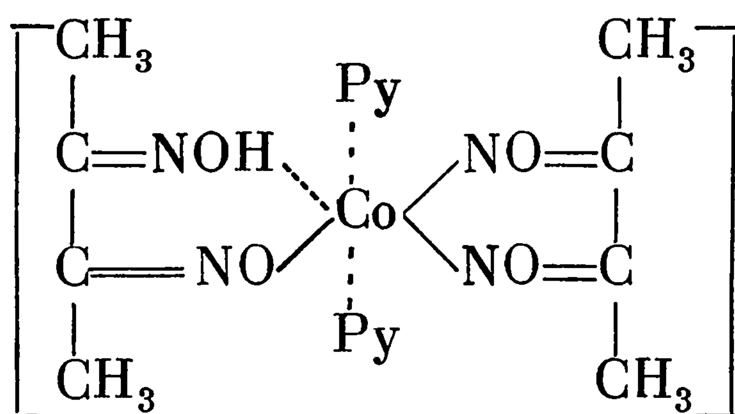
При растворении в кислотах основание снова дает соли типа $[Co2PyD_2H_2]X$:



$$[Co2PyD_2H] + HX = [Co2PyD_2H_2]X.$$

Эти превращения до известной степени напоминают переходы, имеющие место в ряду фуксина и других аналогично построенных красящих веществ, более подробным исследованиям которых мы обязаны работам Ганча и его учеников. Фуксин, как известно, представляет собой соль сильного основания аммонийного типа. При действии на него щелочей (ионов OH^-) в растворе получаются одновременно ионы свободного основания — краски, отчасти образующие недиссоциированные молекулы. В этих молекулах происходит миграция гидроксила, который переходит от азота к углероду с образованием бесцветного карбинола.

Можно думать, что и в нашем случае потере воды предшествует переход гидроксила основания $[Co2PyD_2H_2]OH$ из внешней сферы (по Вернеру) во внутреннюю к атому кобальта и что таким образом создаются условия для отнятия воды и образования безводного основания, которому, вероятно, следует приписать такое строение:



Соответственно такому строению свободное основание дурно проводит электрический ток. Притом электропроводность довольно быстро растет с разведением, по-видимому, указывая на постепенную гидратацию и образование ионов OH^- и $[Co2PyD_2H_2]^+$.

Ганч наблюдал, что прибавление щелочей к краскам фуксинового ряда при низкой температуре сначала почти не влияет на электропроводность (если, конечно, учесть влияние самих вводимых ионов металла и OH^-), и только постепенно эта последняя падает по мере того, как происходит перегруппировка с образованием не проводящего ток карбинола.

В нашем случае (по опытам студента Зиллера) переход от ионов к ангидридному основанию оказался, наоборот, весьма быстрым, что, быть может, следует поставить в связь с большей подвижностью (менее значительными пассивными сопротивлениями) в частице металлического комплекса по сравнению с частицей органического соединения.

В последнее время А. Вернер и П. Пфейффер [2] обратили внимание на целый ряд процессов, при которых в различных комплексных соединениях совершается как бы переход гидроксила из внешней сферы во внутреннюю взамен, например, молекулы воды, причем гидроксил теряет характер иона и остается в связи с центральным атомом металла (по типу основных солей).

Так, при действии щелочей на розеосоли $[Co5NH_3H_2O]X_3$ можно себе представить такую реакцию:

$$[Co5NH_3H_2O]X_3 + HO^- = [Co5NH_3H_2O]X_2OH + X^-,$$
$$[Co5NH_3H_2O]X_2OH = [Co5NH_3(OH)]X_2 + H_2O.$$

Аквосоль Гидроксосоль

Обратно, при действии H-ионов гидроксосоль переходит в аквосоль:

$$[Co5NH_3(OH)]X_2 + H^+ + X^- = [Co5NH_3H_2O]X_3.$$

Исходя из подобного рода превращений и обобщая их, названные авторы создали новый, весьма интересный взгляд на природу оснований и новую теорию гидролитической диссоциации. Нельзя не заметить, что и вышеописанные превращения диоксиминов дипиридинового ряда всецело примыкают к этой категории явлений.

Наш случай, однако, отличается одной особенностью: миграция гидроксила сопровождается здесь потерей воды, что становится возможным благодаря присутствию во внутренней сфере оксимидной группы NOH, легкоподвижный водород которой и уходит с водным остатком. Ввиду того что ни аммиачное, ни метиламиновое, ни этиламиновое основания, отвечающие тому же общему типу $[Co2aD_2H_2]OH$, будучи выделены в свободном виде, воды не теряют, можно думать, что потеря воды в нашем случае хотя отчасти связана со сравнительно слабо основными свойствами как пиридина, так и образуемого им комплексного основания. Было бы поэтому весьма интересно проследить свойства оснований рассматриваемого типа, образуемых другими аминами, по степени жадности близкими к пиридину или даже уступающими ему в этом отношении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения хлорида $[Co2PyD_2H_2]Cl$ удобнее всего поступать следующим образом: 25 г диметилглиоксима растворяется в десятикратном количестве 50—75%-ного алкоголя вместе с 25 г кристаллического хлористого кобальта ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), затем прибавляется 30 г чистого пиридина и через образовавшуюся окрашенную в темно-бурый цвет жидкость протягивается струя воздуха в течение около 4 ч. Профильтрованная [3]

[2] Ср.: Werner A. Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 2 Aufl. Braunschweig, 1909. (Русский перевод 5-го изд.: Вернер А. Новые воззрения в области неорганической химии. Л., 1936. — *Прим. ред.*).

[3] Если исходный хлористый кобальт содержал никель, то на фильтре остается красное комплексное соединение $Ni(D_2H_2)$.

жидкость затем осаждается смесью спирта с эфиром. Отфильтрованный при помощи насоса кристаллический осадок промывается сначала спиртом, потом эфиром и сушится на воздухе. Выход составляет около 20 г. Для очистки сырой хлорид следует растворить в 50%-ном алкоголе и осадить эфиром.

Высушенное до постоянного веса при 100° вещество дало при анализе такие результаты:

0.1753 г	вещества дали	0.2872 г CO_2 и 0.0783 г H_2O
0.1410 г	» »	21.5 см^3 N_2 (17°5 и 754 мм)
0.3219 г	» »	0.0947 г AgCl
0.2437 г	» »	0.0727 г AgCl
0.2923 г	» »	0.0946 г $CoSO_4$
0.3142 г	» »	0.1005 г $CoSO_4$

	Найдено, %	Вычислено для $[Co2PyD_2H_2]Cl$, %
C	44.68	44.73
H	5.00	5.01
N	17.51	17.45
Cl	7.27; 7.38	7.34
Co	12.31; 12.17	12.22
O (по разности)	13.24	13.26

Для получения свободного основания хлорид растворялся в воде и при нагревании на водяной бане осаждался осторожным прибавлением раствора едкого кали (10%-ного). При этом выделялись мелкие кристаллики темно-коричневого цвета, быстро оседающие на дно. Когда количество их переставало увеличиваться, а раствор принимал слабощелочную реакцию (в общем нагревание длилось около 10 мин), осадок отделялся от жидкости, отсасывался, промывался водой, в которой он мало растворим, и сушился в эксикаторе над серной кислотой.

Анализ его дал следующее:

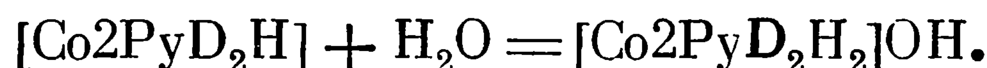
0.1937 г	вещества дали	0.3432 г CO_2 и 0.0921 г H_2O
0.2048 г	» »	0.3622 г CO_2 и 0.0958 г H_2O
0.1846 г	» »	0.3267 г CO_2 и 0.0878 г H_2O
0.1010 г	» »	17 см^3 N_2 (18° и 739 мм)
0.1270 г	» »	21.2 см^3 N_2 (17.5° и 747 мм)
0.2956 г	» »	0.1038 г $CoSO_4$
0.1893 г	» »	0.0658 г $CoSO_4$

	Найдено, %	Требуется для $[Co2PyD_2H]$, %
C	48.23, 48.26, 48.32	48.38
H	5.23, 5.32, 5.58	5.19
N	18.89, 18.99	18.87
Co	13.36, 13.23	13.22
O (по разности)	14.20	14.34

Таким образом, результаты анализов прекрасно согласуются с формулой $[CoD_2H \cdot 2Py]$. Определение молекулярной электропроводности свободного основания при 25° дало:

Разведение в литрах V	. . .	1000	2000
	μ	7.00	16.39

Относительно сильное нарастание электропроводности с разведением при столь малой концентрации наводит на мысль о гидролизе, который, вероятно, происходит по уравнению



$$[Co2PyD_2H] + H_2O = [Co2PyD_2H_2]OH.$$

Водный раствор основания показывает ясно щелочную реакцию.

II. О СОЛЯХ КОМПЛЕКСНОГО КОБАЛЬТИДИГИДРОКСИЛАМИНОДИМЕТИЛГЛИОКСИМИНА

(Совместно со студентом И. Киреевым)

Кобальтиаки, содержащие гидроксиламин вместо аммиака, получаются с трудом и отличаются крайней неустойчивостью. Таковы соли гексагидроксиламинового ряда $[Co(NH_2OH)_6]X_3$,[4] непрочность которых тем замечательнее, что соли эти отвечают прочнейшим из кобальтиаков лутеосолям $[Co6NH_3]X_3$.

Ближайшей задачей этой работы было получение солей ряда $[Co2NH_2OHD_2H_2]X$ и выяснение того влияния, которое оказывает на степень их устойчивости диоксиминовый остаток D_2H_2.

Для получения хлористой соли $[Co2NH_2OHD_2H_2]Cl$ поступают следующим образом.

К раствору 9 г металлического натрия в 10—15-кратном количестве абсолютного спирта прибавляют раствор 16 г солянокислого гидроксиламина в возможно малом количестве воды. Через некоторое время отфильтровывают от выпавшего осадка NaCl, а к фильтрату прибавляют 9 г диметилглиоксима и 10 г кристаллического хлористого кобальта в крепком спиртовом или насыщенном при нагревании водном растворе. После этого в течение около 3 ч пропускают сильную струю воздуха. Обыкновенно значительная часть образовавшейся хлористой соли при этом выпадает в осадок; дальнейшие количества ее выделяются, если фильтрат от первой порции оставить стоять до другого дня. Для очистки ее следует перекристаллизовать из горячей воды.

Хлористая соль образует довольно крупные кристаллы желто-бурого цвета, легко растворимые в воде.

Более подробно была исследована и о д и с т а я с о л ь $[Co2NH_2OHD_2H_2]I$, которая легко получается путем обменного разложения хлорида с иодистым калием. Перекристаллизованный из горячей воды и высушенный в эксикаторе иодид дал при анализе такие результаты:

---

[4] F e l d t W., Ber., 1894, 27, 401; W e r n e r A., B e r l E., Ber., 1905, **38**, 893.

0.1577 г	вещества	дали	0.0507 г $CoSO_4$	
0.1275 г	»	»	0.0411 г $CoSO_4$	
0.1893 г	»	»	0.0616 г $CoSO_4$	
0.1452 г	»	»	22.6 см^3 N_2	(18.5°, 752 мм)
0.1216 г	»	»	18.8 см^3 N_2	(18°, 745 мм)

	Найдено, %	Вычислено для $CoC_8N_6H_{20}O_6I$, %
Co . . .	12.23; 12.26; 12.38	12.23
N	17.71; 17.42	71.47

Кристаллы иодида имеют несколько более темный оттенок желто-бурого цвета по сравнению с хлоридом. Они довольно трудно растворимы в холодной воде, легче в горячей, трудно растворимы в спирте и совсем нерастворимы в эфире.

Определение молекулярного веса в водном растворе по криоскопическому методу дало такие результаты:

0.21 г вещества в 26.22 г воды дали депрессию в 0.065°,
0.2445 г » в 23.84 г » » » в 0.085°.

Отсюда для коэффициента i получаются величины: 2.09 и 2.14.

Эти цифры указывают на то, что диссоциация иодида, как и следует ожидать согласно вышенаписанной формуле, происходит на два иона.

Как и следовало ожидать, по аналогии с другими комплексными кобальтиаками сходного состава, остаток диоксимина и в данном случае сообщает комплексу, в молекулу которого он входит, значительную степень устойчивости. В отличие от ранее известных кобальтиаков, в которых роль аммиака играет гидроксиламин, соли (хлорид и иодид) описываемого здесь ряда $[Co2NH_2OH\ D_2H_2]X$ не только легко образуются, но могут быть сохраняемы в течение долгого времени, а также подвергаться перекристаллизации без заметного разложения.

III. О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ОБРАЗУЕМЫХ МЕТИЛГЛИОКСИМОМ

(Совместно со студентом Ив. Тищенко)

Цель исследования заключалась в том, чтобы проследить, какое влияние оказывают радикалы, связанные в молекуле диоксима с группой —C——C— , на характер образуемых им комплексов. До сих пор иссле-



дованы были только диоксимы типа R_1—C——C—R_2, в которых R_1 и R_2



суть: CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_5, словом, углеводородные радикалы жирного или ароматического ряда. Этим диоксимам соответствуют весьма прочные комплексы особенно для металлов Pt, Pd, Ni и Co.

В диоксиме метилглиоксаля

$$\begin{array}{l} H-C\!-\!\!-\!\!-\!C-CH_3 \\ \quad\ \| \qquad \| \\ \ \ NOH\ NOH \end{array}$$

на месте одного из радикалов стоит атом водорода. Изучение способности его к комплексообразованию и послужило темой для настоящей работы.

Получение метилглиоксима. В 2700 $см^3$ воды растворяют 63 г KOH, затем 135 г ацетоуксусного эфира и 75 г азотистонатриевой соли. Раствор оставляют стоять при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего при охлаждении льдом и пропускании струи воздуха (для перемешивания) приливают небольшими порциями 20%-ной серной кислоты до появления кислой реакции на метилоранж. Через 1—2 ч извлекают раза 2—3 эфиром и отгоняют эфир из полученной вытяжки.

Полученный в остатке изонитрозоацетон CH_3—CO—CH=NOH растворяют в едкой щелочи (300 $см^3$ воды+70 г NaOH), затем прибавляют 150 г хлористоводородного гидроксиламина и нагревают часа 2—3 на водяной бане. Выпадающий особенно по охлаждении, мелкокристаллический осадок метилглиоксима отсасывают и промывают ледяной водой. Полученный продукт представляется уже довольно чистым. Выход около 70% теории. Для дальнейшей очистки его можно перекристаллизовать из горячей воды или из очень разбавленного спирта.

Комплексные соединения метилглиоксима. Метилглиоксим обладает способностью давать комплексные соединения с теми же самыми металлами VIII группы периодической системы, как и другие α-диоксимы с двумя углеводородными радикалами в частице, а именно с Fe'', Co''', Cu'', Pt'', Pd'' и Ni''.[5]

С солями закисного железа по прибавлении пиридина метилглиоксим дает яркокрасное окрашивание; из такого раствора комплексное соединение может быть извлечено бензолом или хлороформом.

С уксусномедной солью диоксим дает бурое окрашивание, указывающее на образование комплекса.

С хлороплатинитом калия K_2PtCl_4 при нагревании в присутствии уксуснокислого аммония диоксим дает платиновое соединение, выделяющееся в виде очень тонких иголочек зеленоватого цвета. Последний и в этом случае зависит от поверхностной окраски, ибо вещество растворимо в хлороформе и уксусной кислоте с желто-бурым цветом.

Из горячего уксуснокислого раствора выпадают тонкие иглы темнофиолетового цвета с металлическим блеском.

С $[Pd4Py]Cl_2$ метилглиоксим дает красивые желтые иглы палладиевого соединения.

---

[5] Штрихами ('', ''') здесь обозначена валентность (степень окисления) металла. — *Прим. ред.*

Наиболее характерные комплексы метилглиоксим дает с никелем и кобальтом, а потому изучение этих соединений и было выполнено с большей подробностью.

Никельметилглиоксимин

Если слить водные или алкогольные растворы метилглиоксима и хлористого никеля, то образования комплексного соединения не наблюдается. Но если к раствору прибавить уксуснокислого аммония, то раствор сразу застывает в густую кристаллическую кашицу темно-красного цвета с вишневым оттенком. То же самое происходит, если вместо хлористого никеля с самого начала взять уксуснокислую соль или, наконец, если к раствору диоксима и хлористого никеля прибавить едкой щелочи, аммиака и т. п.

Красное соединение представляется, однако, неустойчивым. При стоянии в течение нескольких минут, еще быстрее при нагревании или при попытке перекристаллизовать из алкоголя и т. п. оно переходит в другое, более устойчивое соединение, окрашенное в оранжевый цвет.

Особенно красивую картину представляет переход одной модификации в другую, если ее наблюдать под микроскопом. Сначала, как островки, появляются немногие оранжевые кристаллы, имеющие вид коротких сравнительно крупных призм, рассеянные среди массы тонких и длинных игл темно-красной модификации. Затем можно видеть, как мало-помалу красные иглы тают и на месте их один за другим вырастают оранжевые кристаллы.

Существуют, однако, условия, при которых возможен обратный переход оранжевых кристаллов в красные игольчатые. Так, если оранжевые кристаллы растворить в разбавленной уксусной кислоте и затем усреднить аммиаком, то выпадают сначала одни только красные кристаллы. Далее, при быстром испарении хлороформного или алкогольного раствора оранжевой модификации (например, при нагревании на часовом стеклышке) выделяются как красные, так и оранжевые кристаллы. В каком отношении друг к другу находятся эти два соединения?

Анализ оранжевого вещества дал такие результаты:

0.1120 г	вещества	дали	20.7 см³ N_2 (17°, 760 мм)
0.1274 г	»	»	23.3 см³ N_2 (18°, 758 мм)
0.1412 г	»	»	26.7 см³ N_2 (17°, 746 мм)
0.2147 г	»	»	0.1271 г $NiSO_4$
0.2089 г	»	»	0.1239 г $NiSO_4$

	Найдено, %	Вычислено для $C_6H_{10}N_4O_4Ni$, %
N	21.35; 21.43; 21.44	21.55
Ni . . .	22.45; 22.50	22.49

Никелевое соединение очень мало растворяется в воде, метиловом и этиловом спирте на холоду; при нагревании несколько лучше. Хорошо

растворяется в аммиаке на холоду. При медленном испарении аммиака в эксикаторе над серной кислотой из раствора выпадают крупные оранжево-красные кристаллы, сросшиеся в друзы.

Минеральными кислотами вещество легко и сполна разрушается с вытеснением метилглиоксима.

Уксусная кислота также разрушает никелевое соединение, вытесняя метилглиоксим даже на холоду, что представляет резкое отличие от никелевого соединения диметилглиоксима. При нейтрализации кислого раствора едкими щелочами выпадает обратно никелевое соединение в своей пурпурно-красной модификации.

Едкие щелочи при нагревании разрушают соединение, выделяя гидрат закиси никеля.

Углекислые щелочи совершенно не действуют.

Сероводород, хотя и с трудом, выделяет сернистый никель. Сернистый аммоний легко разрушает соединение.

При нагревании в вакууме вещество возгоняется, хотя и не так легко, как производные двузамещенных глиоксимов.

Совокупность вышеприведенных данных заставляет нас считать, что оранжевое соединение представляет собой типичный д и о к с и м и н, отвечающий формуле $Ni(D_2H_2)$.

Что касается темно-красного соединения, то, к сожалению, его не удалось, несмотря на ряд попыток, получить в чистом состоянии. Однако, принимая во внимание: 1) резкую разницу между обеими модификациями по цвету и форме кристаллов, 2) необычайную легкость взаимного перехода [6] тех и других и 3) явное отсутствие при таких переходах влияния природы растворителя, нельзя не склониться к тому предположению, что темно-красное и оранжевое вещество суть и з о м е р ы.

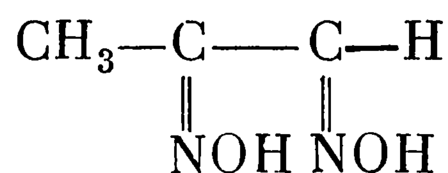
По наблюдению Б. П. Афанасьева, красная модификация, по-видимому, является более стойкой, когда в ней содержатся примеси. Если для получения никелевого соединения воспользоваться маточными растворами, остающимися после кристаллизации диоксима при его получении, то образуется темно-красное вещество, которое, будучи отфильтровано, промыто водой и высушено, сохраняет свой цвет и свойства, по-видимому, неопределенно долгое время. Анализы указывают, однако, на содержание в этом продукте какой-то примеси, несколько понижающей содержание никеля (найдено Ni 20.67 и 20.94%). При этом естественно возникающее предположение, не зависит ли меньшее содержание никеля от присутствия частицы воды в молекуле, опровергается отсутствием ощутительной потери в весе при сушке на паровой бане.[7]

Если допустить, что здесь имеет место случай изомерии, то всего естественнее было бы придать ему стереохимическое толкование. Если принять в расчет несимметричное строение молекулы диоксимина

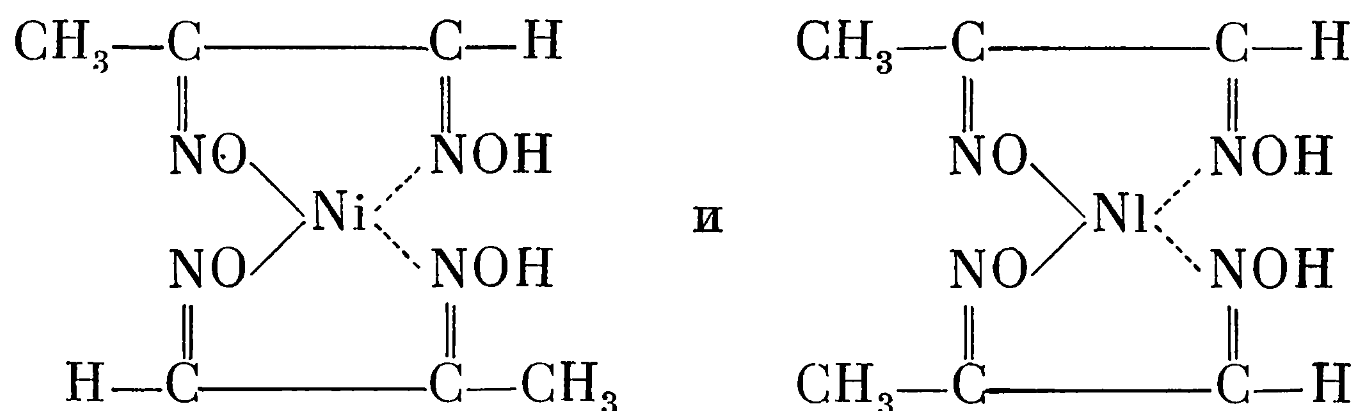
---

[6] Исключающая возможность неодинакового содержания оксима в обеих модификациях.

[7] Вода, если бы она присутствовала, должна бы была быть слабо связанной. Иначе не была бы понятна легкость ее потери уже при обыкновенной температуре.



то можно было бы представить строение обеих модификаций следующими схемами:



В самое последнее время в литературе описано два подобных же случая пространственной изомерии у несимметрично построенных «внутренних» комплексов. Такова изомерия, наблюденная Рамбергом [8] для платиновых солей этилтиогликолевой кислоты $C_2H_5S—CH_2COOH$, затем Леем и Винклером для гликоколевого производного трехатомного кобальта. Эти случаи, получающие вполне удовлетворительное объяснение с точки зрения координационной теории, были более подробно разобраны в только что появившемся в печати критическом обзоре современного состояния вопроса о строении комплексных соединений.[9]

Кобальтиаки, содержащие остаток метилглиоксима

Кобальтиамминхлорометилглиоксимин $[CoD_2H_2NH_3Cl]$ получается при действии на пурпуреокобальтихлорид водного раствора метилглиоксима. Наиболее благоприятные условия реакции следующие: 2г метилглиоксима, 2 г пурпуреокобальтихлорида и 1.5 г уксуснокислого аммония и 10 см^3 воды нагреваются в эрленмейеровской колбе на водяной бане при постоянном взбалтывании. Для нейтрализации образующегося в реакции аммиака приливают в самом начале и затем минут через 10 по 1 см^3 уксусной кислоты, после чего нагревание продолжают еще в течение 5—10 мин. Пурпуреосоль постепенно исчезает, уступая место кристаллическому осадку коричневого цвета. По охлаждении продукт реакции отсасывают, осадок промывают водой и высушивают. Происходящий при этом процесс можно представить таким уравнением:



$$[Co5NH_3Cl]Cl_2 + 2DH_2 = [CoNH_3ClD_2H_2] + 2NH_4Cl + 2NH_3.$$

---

[8] Ber., 1910, 43, 580. Ср.: Z., anorg. Chem., 1906, 50, 440.

[9] Чугаев Л. А. О химическом строении комплексных соединений. СПб., 1910. (Актовая речь в СПб. университете).

Анализ высушенного при 100° продукта дал такие результаты:

0.1443 г вещества дали 28.7 см^3 N_2 (19° и 746 мм)
0.4413 г » » при перегонке со щелочью количество NH_3, отвечающее 0.0238 г H_2SO_4
0.3812 г » » 0.1894 г $CoSO_4$

	Найдено, %	Требуется для $[CoC_6H_{13}N_5O_4]Cl$, %
N	22.33	22.37
N (аммиачн.) .	4.45	4.48
Co	18.90	18.80

Соединение это очень плохо растворимо во всех растворителях. С трудом растворимо в кипящей воде. Легко растворяется в аммиаке при нагревании, причем переходит в хлористый кобальтидиамминометилглиоксимин.

По отношению к кислотам соединение является довольно устойчивым. На него на холоду не действуют минеральные кислоты; при нагревании, однако, разрушают его с выделением хлористого водорода. Ледяная уксусная кислота совершенно не действует.

Едкие щелочи при кипячении разрушают вещество, выделяя аммиак. В водном растворе ляпис не дает непосредственно реакции на хлор-ион. Только при продолжительном стоянии, быстрее при нагревании, появляется осадок AgCl.

Все эти данные заставляют приписать вышеописанному соединению координационную формулу $[CoD_2H_2ClNH_3]$, согласно которой атом хлора находится во внутренней сфере и потому не должен обладать свойствами иона.

Хлористый кобальтидиамминметилглиоксимин $[Co2NH_3D_2H_2]Cl$. Получается при действии избытком аммиака на кобальтиамминхлорометилглиоксимин. Наиболее благоприятные результаты получаются при соблюдении следующих условий.

2 г $[CoNH_3ClD_2H_2]$ нагреваются с 4 г уксуснокислого аммония и 20 см^3 10%-ного NH_3 сначала на водяной бане, а затем на голом огне до полного растворения моноамминового соединения. Затем охлаждают получившийся темно-коричневый раствор и кристаллизуют в эксикаторе над серной кислотой. Получаются мелкие таблички хлористого кобальтидиамминметилглиоксимина, весьма легко растворимые в воде и спирте, но нерастворимые в эфире.

Состав хлорида не был установлен анализом. Это сделано было для более трудно растворимой и легче очищаемой иодистой соли. Для хлорида мы ограничились только качественным изучением следующих его характерных реакций.

Минеральные кислоты уже на холоду (H_2SO_4) выделяют хлористый водород.

Едкие щелочи разрушают соединение, выделяя аммиак.

Сероводород и сернистый аммоний легко разрушают его, выделяя сернистый кобальт.

С $AgNO_3$ получается сразу осадок хлористого серебра, что вместе с выделением HCl при действии минеральных кислот указывает на то, что хлор находится в ионизированном состоянии. Образование хлорида из $[CoNH_3ClD_2H_2]$, очевидно, происходит по следующему уравнению:



$$[CoNH_3ClD_2H_2] + NH_3 = [Co2NH_3D_2H_2]Cl.$$

Иодистый кобальтидиамминметилглиоксимин $[Co2NH_3D_2H_2]I$ легко получается из хлорида действием избытка иодистого калия. Полученный осадок перекристаллизовывается из воды. Мелкие кристаллы темножелто-бурого цвета. Свойства этой соли почти не отличаются от свойств хлорида. Легкость, с которой иодид отдает свой галоид, заставляет предположить, согласно теории Вернера, что и в этом соединении галоид находится в ионизированном состоянии, что вполне подтверждается результатами определения молекулярной электропроводности, приведенными в следующей таблице.[10]

	V	*a*	*R*	μ
I	500	763	2970	101.5
II	1000	622	2970	103.64
III	2000	588	4970	104.16

Анализ иодида дал такие результаты:

0.1641 г вещества дали 28.7 см³ N_2 (15°, 739 мм)
0.1086 г » » 0.0392 г $CoSO_4$
0.1667 г » » 0.0923 г AgI
0.1513 г » » при перегонке со щелочью количество NH_3, отвечающее 0.0386 г H_2SO_4

	Найдено, %	Требуется для $CoC_6H_{16}N_6O_4I$, %
N	19.80	19.95
N (аммиачн.)	6.50	6.65
Co	13.73	13.97
I	29.91	30.04

Вещество не содержит кристаллизационной воды.

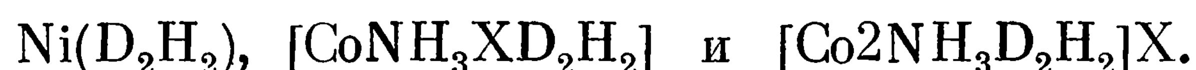
Свободное основание $[Co2NH_3D_2H_2]OH$. Водный раствор свободного основания легко может быть получен при действии на иодистую соль свежеприготовленной влажной окиси серебра. Полученный раствор представляет собой темно-бурую жидкость с ясно щелочными свойствами; он окрашивает лакмус в синий и фенолфталеин в розовый цвет. По-видимому, мы имеем здесь дело с более слабым основанием, нежели описанное в одной из предшествующих статей соответствующее производное диметилглиоксима.

Нейтрализованное уксусной или серной кислотой основание дает с KI осадок вышеописанного иодида.

---

[10] *a* — показание плеча; *R* — включенное сопротивление магазина. — *Прим. ред.*

Сравнивая свойства и реакции комплексных соединений монометилглиоксима с таковыми же диметилглиоксима, мы не можем не отметить полной между ними аналогии. Оба диоксима дают совершенно аналогичные реакции с солями Fe'', Cu'', Pt'' Pd'', а для ближе изученных металлов никеля и кобальта образуют комплексные соединения, отвечающие одному и тому же типу:



$$Ni(D_2H_2),\quad [CoNH_3XD_2H_2] \text{ и } [Co2NH_3D_2H_2]X.$$

Некоторая разница между дериватами одно-и двузамещенного глиоксимов заключается, однако, в заметно меньшей степени устойчивости первых по сравнению со вторыми.

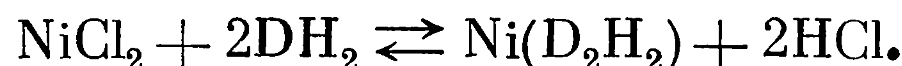
Вопрос этот более подробно рассмотрен в следующей работе Б. П. Афанасьева.

IV. О ДЕЙСТВИИ КИСЛОТ НА ДИОКСИМИНЫ НИКЕЛЯ

(Совместно с Б. П. Афанасьевым)

Если к водному раствору хлористого никеля прибавить диметилглиоксим, то выделяется характерное красного цвета соединение $Ni(D_2H_2)$ и образуется свободная соляная кислота.

Наоборот, соляная кислота отчасти разлагает диоксимин никеля и в раствор переходит некоторое количество $NiCl_2$. Таким образом, эта реакция обратима и может быть выражена уравнением



$$NiCl_2 + 2DH_2 \rightleftarrows Ni(D_2H_2) + 2HCl.$$

Подобным же образом к диметилглиоксиму относятся соли никеля с другими сильными кислотами, например $NiSO_4$, $Ni(NO_3)_2$, $NiBr_2$ и т. п.

Если, однако, взять соль слабой кислоты, то реакция образования $Ni(D_2H_2)$ практически идет до конца, а разложение комплексного соединения соответствующей кислотой едва заметно. Легко убедиться в этом путем следующего опыта. Если прореагировавшую смесь раствора $NiCl_2$ с диметилглиоксимом отфильтровать от выпавшего осадка и к фильтрату прибавить натриевых или калийных солей уксусной, пропионовой, бугироновой [11] или фосфорной кислоты, не говоря уже о кислотах более слабых, то образуется новый, обильный осадок диоксимина. Очевидно, прибавление соли слабой кислоты, уменьшая концентрацию водородных ионов в растворе, передвигает равновесие в сторону образования комплекса. Если теперь к отфильтрованной от осадка жидкости прибавить аммиак или щелочь, то или вовсе не выпадает осадка, или последний образуется только в виде следов: признак того, что одна из составных частей диоксима практически вся израсходована под влиянием прибавленной соли.

---

[11] Вероятно, имеется в виду масляная кислота. — *Прим. ред.*

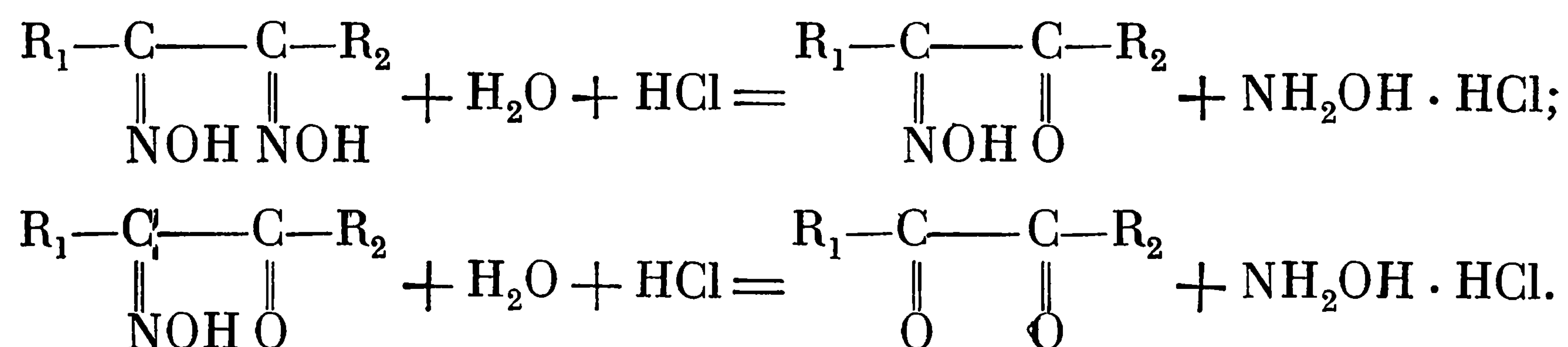
Ввиду сказанного представлялось интересным проследить количественно влияние силы кислоты на меру образования и разложения комплексного диоксимина. Подобное исследование имело бы еще и то значение, что позволило бы дать более определенное выражение уже отчасти раньше отмеченному факту, что комплексные соединения, отвечающие диоксимам типа $R_1—C : NOH—C : NOH—R_2$ с неодинаковыми заместителями R_1 и R_2, отличаются различной степенью прочности прежде всего по отношению к кислотам.

Так, по опытам В. Покровского, никелевое производное диоксима $CH_3—C : NOH—C : NOH—COOC_2H_5$ сполна разлагается почти теоретическими количествами соляной и азотной кислоты. Соответственно этому $NiCl_2$, например, в никельметилкарбэтоксиглиоксиме непосредственно не дает комплекса. Последний, однако, легко образуется в присутствии пиридина.

Равным образом, по опытам Ив. Тищенко (см. предыдущую работу), метилглиоксим дает никелевое соединение, сравнительно мало устойчивое по отношению к кислотам. Сильные минеральные кислоты и здесь вызывают полное разложение.

Настоящая работа и была предпринята с тою целью, чтобы по возможности количественно проследить те условия, которыми определяется устойчивость комплекса $Ni(D_2H_2)$ по отношению к различным кислотам.

Цели этой, однако, удалось достигнуть только отчасти, так как реакция образования и распадения диоксиминов оказалась более сложной, нежели могло казаться с первого раза. Дело в том, что кислоты, разлагающие комплексное соединение никеля, действуют, хотя при не слишком большой концентрации и в незначительной степени, разлагающим образом на самые диоксимы:



Наличие образующегося при этих процессах гидроксиламина легко обнаружить при помощи феллинговой жидкости.

Разумеется, образующийся гидроксиламин, как основание, хотя и довольно слабое, связывает часть участвующей в реакции кислоты и тем самым вызывает некоторое передвижение равновесия.

Впрочем, при малых концентрациях кислот гидроксиламин образуется лишь в виде следов, а при еще меньших практически вовсе не образуется.

Исследовано было отношение к кислотам HCl, HBr, HNO_3 и CH_3COOH соединений диметилглиоксима, метилэтилглиоксима, метилглиоксима и (незамещенного) глиоксима.

Прежде чем сопоставить полученные результаты, необходимо остановиться на получении исходных материалов, а также на некоторых деталях производства опытов.

Получение глиоксима CH : NOH—CH : NOH. В качестве исходного материала был избран продажный кальбаумовский препарат двойного соединения глиоксаля с бисульфитом натрия. Соединение это (1 мол.) обрабатывалось в водном растворе несколько бо́льшим против теоретического (2 мол.) количеством хлористоводородного гидроксиламина, причем жидкость нейтрализовалась аммиаком или едким натром, затем выпаривалась досуха на водяной бане и остаток извлекался спиртом. Полученный таким образом диоксим очищался кристаллизацией из возможно меньшего количества горячей воды.

Глиоксим с теоретическим количеством $NiCl_2$ в крепком водном растворе при осторожной нейтрализации аммиаком дает желтый с оранжевым оттенком кристаллический осадок, при анализе которого получились такие результаты (о методе анализа см. ниже):

0.0709 г вещества дали 0.0878 г глиоксимина никеля
0.0541 г » » 0.0666 г » »

	Найдено, %	Вычислено для $C_4H_6N_4O_4Ni$, %
Ni . . .	25.16; 25.02	25.22

Метилглиоксим был получен по способу, описанному в статье Ив. Тищенко.

Диметилглиоксим был приготовлен по способу, недавно выработанному А. Л. Гандариным.[12]

Метилэтилглиоксим получался из этилацетоуксусного эфира по способу, совершенно сходному с тем, который служил для получения метилглиоксима (см. выше).

Все эти диоксимы были очищены повторной кристаллизацией; первый из воды, второй из кипящего 95%-ного спирта и третий из разведенного спирта.

Метод определения никеля. Так как во время этой работы часто приходилось делать количественные определения никеля, то необходимо было выбрать для этой цели прием, позволяющий работать точно и вместе с тем достаточно быстро. Метод определения никеля, удовлетворяющий этим требованиям, основан на применении диметилглиоксима [13] и был выработан главным образом Брунком. Мы считаем уместным

[12] J. prakt. Chem., 1908, 77, 414. — *Прим. ред.*

[13] Рекомендуется работать в разведенном растворе и при избытке аммиака, который не вредит. После прибавления диоксима, следует убедиться в том, что жидкость сильно пахнет аммиаком, и в противном случае добавить этого последнего. Недостаток аммиака сильно замедляет последующее отфильтровывание осадка.

описать его здесь в той форме, которая нашла себе применения в настоящей работе.

К раствору, содержащему никель, нагретому до кипения, прибавляется такое количество аммиака, чтобы запах его был резко заметен. Затем приливается в избытке 1%-ный алкогольный раствор диметилглиоксима и после сильного помешивания жидкость оставляют на холоду в течение около 2 ч.[14]

Образовавшийся ярко-красный мелкокристаллический осадок отфильтровывают на взвешенный фильтр (бумага Шлейхера и Шелля № 575), вложенный в тигель типа Гуча. До опыта тигель с фильтром сушат до постоянного веса при 120° и затем сохраняют в эксикаторе. Отфильтровав осадок (обычным способом с помощью насоса), промывают его кипящей водой до исчезновения в фильтрате реакции на диоксим (с $NiCl_2$ и NH_3), затем сушат фильтр вместе с тиглем при 120° и, охладив в эксикаторе, взвешивают. Сушение до постоянного веса каждый раз требует всего от $^1/_2$ до $^3/_4$ ч времени.

Постановка опытов заключалась в следующем. Готовое комплексное соединение (глиоксимин никеля) помещалось вместе с достаточным количеством (около 200 см³) титрованной кислоты в склянки с хорошо пришлифованными пробками. Склянки, тщательно покрытые резиновыми колпачками и завязанные, встряхивались затем в термостате при 25°. Контрольные опыты показали, что для наступления равновесия достаточно взбалтывания в течение 5 ч. По окончании реакции жидкости давали отстояться от осадка и с помощью пипетки вынимали определенное количество раствора. В этом последнем определялось с помощью вышеописанного способа содержание никеля, из которого, в свою очередь, могло быть вычислено количество разложенного комплексного соединения и вступившей в реакцию кислоты.

Для опытов были взяты растворы кислот азотной, соляной, бромистоводородной и уксусной. Концентрация их была близка к $^1/_{10}$-, $^5/_{100}$- и $^1/_{100}$ нормальной. Более крепкие растворы вызывают в слишком сильной степени побочную реакцию: разложение диоксима с образованием гидроксиламина.

В одной серии опытов, результаты которых сведены в табл. I и II, условия были таковы, что в осадке, находившемся в равновесии с раствором, содержалось как готовое комплексное соединение, так и свободный диоксим. В таблицах приведены: 1) нормальность взятого для опыта раствора кислоты и 2) вычисленные из данных опыта абсолютные количества кислот (выраженные в грамм-молекулах), которые потребовалось бы взять, чтобы при данной концентрации раствора разложить 1 грамм-молекулу диоксимина $Ni(D_2H_2)$. Если, например, для 0.01671 н. раствора HNO_3 эта последняя цифра равна 3.035 грамм-молекул, то это значит, что для разложения 1 грамм-молекулы соединения $Ni(D_2H_2)$, отвечающего

[14] Z. angew. Chem., 1907, 20, 834.

Таблица I

Кислота	Нормальность раствора кислоты	Число грамм-молекул кислоты, потребное для разложения 1 грамм-молекулы комплексного соединения	Отношение к феллинговой жидкости
HNO_3	0.2652	3.035	Заметная реакция
	0.1317	4.555	Едва заметная реакция
	0.0260	6.300	То же
HCl	0.100	2.301	Заметная реакция
	0.050	2.605	Едва заметная реакция
	0.010	3.782	Реакция отсутствует
HBr	0.0964	2.395	Заметная реакция
	0.0479	2.673	Едва заметная реакция
	0.00079	3.873	Реакция отсутствует
CH_3COOH	0.111	128.12	Едва заметная реакция
	0.0556	85.47	Реакция отсутствует
	0.0108	25.53	То же

Таблица II

Нормальность раствора уксусной кислоты	Метилглиоксим	Диметилглиоксим	Метилэтилглиоксим
0.111	60.27	128.12	872.49
0.0556	52.78	85.47	Анализ невозможен *
0.0108	20.67	25.53	

* Разложение никелевого соединения столь ничтожно, что в раствор перешли только следы никеля, которые не могли быть определены количественно.

диметилглиоксиму, надо взять такое количество раствора HNO_3 упомянутого титра, в котором заключается 3.035 грамм-молекулы кислоты. Данные табл. I относятся к Ni-соединению диметилглиоксима и различным кислотам. В табл. II сопоставлены результаты, относящиеся к одной и той же уксусной кислоте, но к различным оксимам, а именно к метил-, диметил- и метилэтилглиоксиму. Уксусная кислота избрана по той причине, что для нее в пределах взятых концентраций (0.1—0.01 н.) разложение диоксима практически сводится к нулю.

Из сопоставления цифр, заключающихся в табл. I, непосредственно видно влияние силы, или жадности, кислот на меру разложения комплексного диоксимина. Между тем как хлористо- и бромистоводородная кислоты действуют почти совершенно одинаковым образом, азотная кислота подходит к ним довольно близко, действие уксусной кислоты совершенно отступает на задний план. На слабой уксусной кислоте ясно видно влия-

ние концентрации. Как и следовало ожидать, чем эта последняя меньше, тем вследствие повышающейся электролитической диссоциации кислота становится как бы сильнее и меньшие количества ее требуются для воспроизведения одного и того же эффекта: разложения 1 грамм-молекулы комплексного соединения. Для остальных трех сильных кислот изменение активности с концентрацией значительно слабее, что, конечно, понятно, но замечательно то, что изменение это направлено в обратную сторону по сравнению с уксусной кислотой. Быть может, это обстоятельство отчасти связано с той побочной реакцией (разрушением диоксима), которая в этом случае несколько затемняет картину явления.

Из рассмотрения табл. II, относящейся к уксусной кислоте, для которой, как мы видели, побочная реакция гидролиза диоксима если и происходит, то в исчезающе малых размерах, ясно видна резкая граница между степенью устойчивости никелевых производных различных диоксимов. Наибольшей степенью устойчивости отличается метилэтилглиоксим, затем следует диметил- и, наконец, метилглиоксим.

Весьма большая растворимость глиоксима (незамещенного) в воде и сравнительно трудная его доступность, к сожалению, не позволили включить его в одну серию опытов вместе с его гомологами. Поэтому пришлось сравнить по отношению к уксусной кислоте никелевые производные глиоксима и метилглиоксима при отсутствии свободных диоксимов в осадке (Bodenkörper).[15]

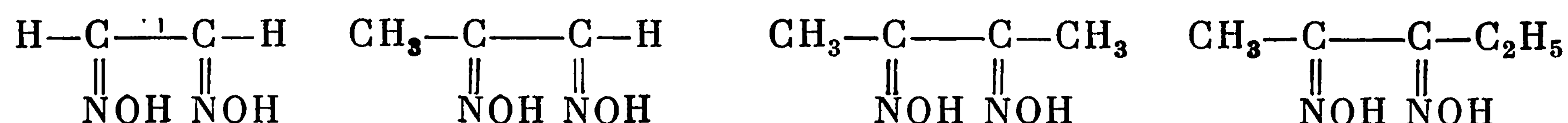
Вот результаты, к сожалению, только одного [16] произведенного в этом отношении опыта (табл. III).

Таблица III

Нормальность раствора уксусной кислоты	Метилглиоксим	Глиоксим
0.05	56.58	91.08

Из совокупности вышеприведенных данных, таким образом, с достаточной ясностью вырисовывается соотношение, существующее между химической природой α-диоксима и степенью устойчивости тех комплексных соединений, которые он способен давать с никелем.

Все исследованные диоксимы можно расположить по степени их устойчивости следующим образом, в восходящем порядке:



Таким образом, степень устойчивости комплексов, по-видимому, идет параллельно с накоплением и усложнением углеводородных радикалов, замещающих водородные атомы глиоксима.

[15] В осадке был только избыток комплексного соединения.

[16] За недостатком материала (глиоксима).

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЯХ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ *

(Совместно с Е. Сербиным)

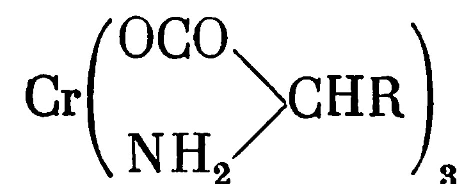
Известно, что некоторые аминокислоты, как например глицин, аланин, лейцин и т. п., образуют с тяжелыми металлами Cu^{++}, Ni^{++}, Zn^{++}, Pt^{++}, Co^{+++} характерные чрезвычайно устойчивые соли.

Согласно интересным исследованиям Лея,[1] эти соли не дают нормальных реакций соответствующих металлических ионов и относятся к специальной категории внутрикомплексных солей.

Один из нас [2] придерживался той точки зрения, что этим свойством образовывать устойчивые комплексные соли обладают главным образом α-аминокислоты, что это свойство значительно менее ярко выражено у β-аминокислот и совершенно не наблюдается у γ- и δ-кислот, и т. д.

Это является следствием еще более общего правила, согласно которому образованию устойчивой комплексной соли при прочих равных условиях способствует одновременное образование пятичленной циклической группировки.

Мы предполагаем описать в этой заметке результаты наших исследований, предпринятых с целью проверки этих отношений для случая солей, образуемых аминокислотами с трехвалентным хромом. Эти соли, до настоящего времени не полученные, можно приготовить достаточно легко, действуя избытком α-аминокислоты на водный раствор пурпуреохлорида хрома $[Cr5NH_3Cl]Cl_2$ при температуре кипения. При этом получают прозрачный окрашенный в темно-красный цвет раствор, который профильтровывают и затем продолжают кипятить до тех пор, пока не выделится бо́льшая часть аммиака. При охлаждении слабоаммиачного раствора выкристаллизовывается более или менее значительное количество хромового соединения, состав которого отвечает формуле



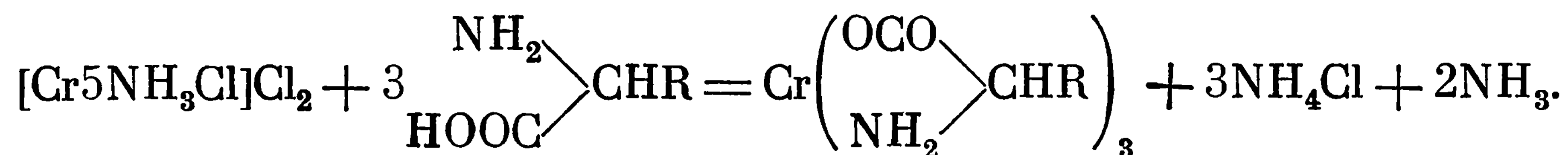
При этой реакции хлор и аммиак замещаются тремя остатками аминокислоты:

---

* Sur des sels complexes de certains aminoacides. — Compt. rend., 1910, 151, 1361. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр., т. I. М., 1954, с. 197. — *Прим. ред.*).

[1] Z. Electrochem. 1904, 10, 954; см. также: Bruni G., Fornara C., R. Accad. Lincei, 1904 [5ª], 13, II, 26.

[2] Tchugaeff L. Recherches sur les composés complexes. Moscou, 1906. (См. наст. изд., с. 7. — *Прим. ред.*).



Эта реакция аналогична той, которой один из нас [3] пользовался для получения диоксиминокобальтиаков, исходя из пурпуреохлорида кобальта и диметилглиоксима ($CH_3C : NOH—C : NOHCH_3 = D_2H_4$):

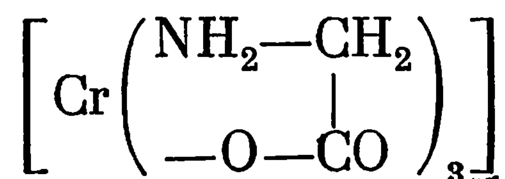


Соединение трехвалентного хрома с глицином. $Cr(CH_2NH_2COO)_3$ осаждается в виде мелких призматических кристаллов, окрашенных в ярко-красный цвет, очень мало растворимых в воде и в обычных органических растворителях.

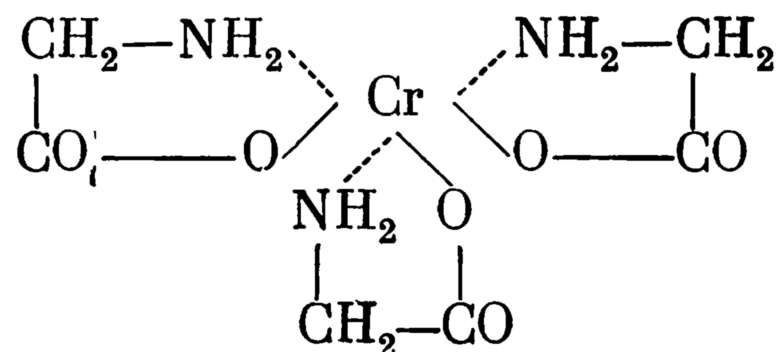
Соединение очень устойчиво и разлагается только выше 300°.

При действии аммиака при комнатной температуре вещество не изменяется. Даже едкие щелочи и разбавленные минеральные кислоты разлагают его только при температуре кипения.

Эта исключительная устойчивость наравне с аномальной окраской указывает на то, что глициновое производное хрома не содержит хрома в состоянии иона Cr^{+++} и вместе с тем дает возможность предположить, что оно представляет собой внутрикомплексную соль, строение которой можно представить формулой

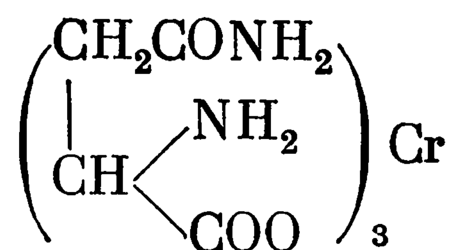


или



Соединение хрома с неактивным α-аланином $Cr(CH_3CHNH_2COO)_3$ представляет собой маленькие иголочки, окрашенные в прекрасный розовый цвет. Дает те же реакции, что и предыдущее соединение.

Производное аспарагина



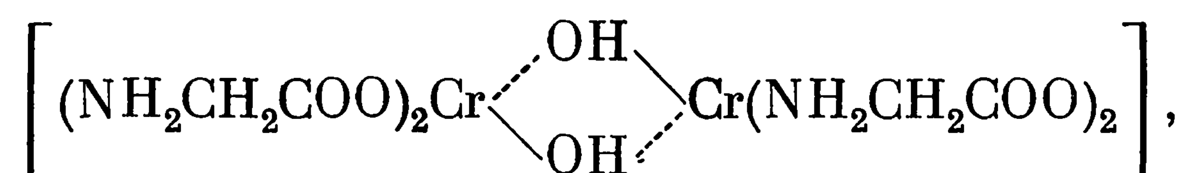
[3] (См. предыдущую сноску). См. также: Z. anorg. Chem., 1905, 46, 144.

представляет собой микроскопические иголочки розово-фиолетового цвета. Это соединение по сравнению с остальными наименее растворимо. В остальном оно имеет те же свойства, что и предыдущие.

Другие члены гомологического ряда α-аминокислот, как например кислоты α-аминоизомасляная, α-аминоизовалериановая, лейцин и т. п., дают с хромом совершенно сходные соединения. Однако получить эти соединения в чистом состоянии значительно труднее. Напротив, мы констатировали невозможность получения устойчивых солей хрома, исходя из следующих кислот: β-аланина, β-аминомасляной, γ-аминомасляной и δ-аминовалериановой. Таким образом, упомянутое выше общее правило подтверждается в случае аминокислотных производных трехвалентного хрома.

Заканчивая настоящее сообщение, мы хотели бы отметить, что соединения хрома, о которых только что шла речь, образуются также, если, добавляя аммиак, нагревать до кипения α-аминокислоты с зеленым хлорным хромом $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

Этот способ малопригоден для приготовления указанных солей в чистом состоянии, однако им может быть получен, исходя из глицина, один из представителей другой интересной серии солей. Это соединение кристаллизуется в виде нерастворимых микроскопических иголочек фиолетового цвета, по своему составу отвечающих основной соли $Cr(NH_2CH_2COO)_2OH$. Эта соль должна быть в дальнейшем изучена для того, чтобы установить, возможно ли представить ее как двухъядерное соединение



$$\left[(NH_2CH_2COO)_2Cr\begin{matrix}OH\\ OH\end{matrix}Cr(NH_2CH_2COO)_2\right],$$

что сблизило бы ее с важным классом основных комплексных солей, строение которых было выяснено Вернером [4] в его замечательной работе.

[4] Werner A., Lieb. Ann., 1910, 375, 1. Для полного представления о теории Вернера см.: Les récents progrès de la Chimie, 1908, I.

1913 **10**

КРАТКИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОТЧЕТ О РАБОТАХ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ *[1]

Средства, предоставленные в мое распоряжение Советом Общества имени Х. С. Леденцова, позволили значительно расширить первоначально намеченный план исследований, начатых мною несколько лет тому назад над металлами платиновой группы и их соединениями. Исследования эти ведутся в настоящее время мною и моими сотрудниками в лаборатории неорганической химии Петербургского университета, и, хотя по самому их характеру они далеко еще не могут считаться законченными, я уже теперь имею возможность сделать краткий предварительный отчет о некоторых из полученных нами результатов.

Как известно, платина и ее спутники, образуя часть VIII группы периодической системы, разделяют один из характернейших признаков,

Ряд 4	**Fe** Железо 55.84	**Co** Кобальт 58.97	**Ni** Никель 58.68	**[Cu]** Медь 63.57
Ряд 6	**Ru** Рутений 101.7	**Rh** Родий 102.9	**Pd** Палладий 106.7	**[Ag]** Серебро 107.88
Ряд 10	**Or** Осмий 190.9	**Ir** Иридий 193.1	**Pt** Платина 195.2	**[Au]** Золото 197.2

свойственных элементам этой группы, — способность к комплексообразованию. Первая часть нашей коллективной работы, о которой и будет идти речь в настоящем очерке, посвящена систематическому исследованию двух классов комплексных соединений, образуемых платиновыми металлами.

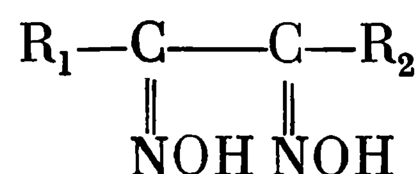
I

Еще в 1905 г. мною был открыт обширный класс комплексных соединений, получивших название диоксиминов и образуемых некоторыми металлами VIII группы, а именно: никелем, кобальтом,

* Издание Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова. М., 1913.

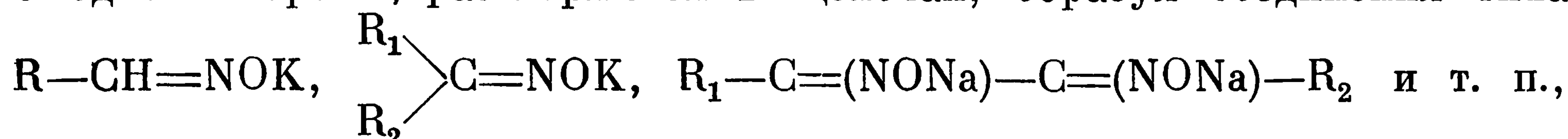
[1] См. комментарии, с. 450 наст. изд. — *Прим. ред.*

платиной, палладием, железом и медью с α- (или 1,2)-диоксимами

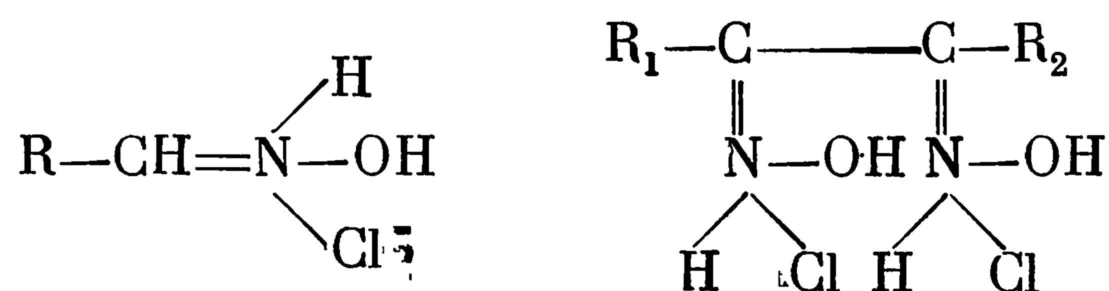


В этих соединениях обычно на один атом металла приходятся две молекулы диоксима. Так, никелевое соединение диметилглиоксима имеет состав $(CH_3—C(NO)—C(NOH)—CH_3)_2Ni$.

По своему характеру диоксимины весьма резко отличаются от других солеобразных соединений, образуемых оксимами. Известно, что эти последние являются соединениями амфотерными, т. е. обладают свойствами оснований и кислот в одно и то же время. Поэтому оксимы, с одной стороны, растворяются в щелочах, образуя соединения типа



в которых оксимидная группа NOH проявляет кислотные свойства, а с другой стороны, соединяются и с кислотами, причем, как это обыкновенно принимают, азот переходит в пятивалентное состояние

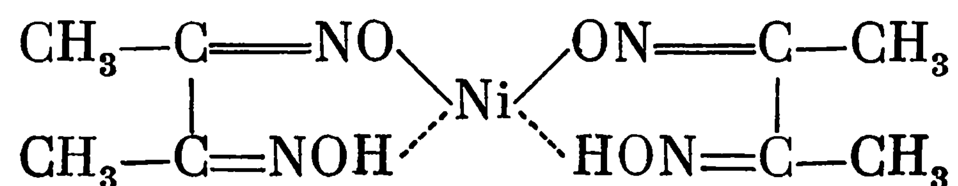


И те и другие соединения являются в одинаковой степени мало прочными: в водном растворе они подвергаются далеко идущему гидролизу и практически нацело разлагаются даже такими слабыми кислотами, как угольная, и такими слабыми основаниями, как анилин и т. п.

В противоположность этому типичные диоксимины отличаются значительно бо́льшим постоянством. По большей части они лишь с трудом разлагаются при действии кислот и щелочей. Некоторые из них способны даже улетучиваться без разложения. Другой интересной особенностью этих соединений является характерная окраска, ненормальная для ионов данного металла. Так, никелевые диоксимины окрашены в красный или оранжевый цвет, кобальтовые — в бурый, палладиевые — в ярко-желтый и т. п. Между тем щелочные соли α-диоксимов, а также соли их с соляной, серной и прочими кислотами бесцветны, как и сами исходные вещества. Эти особенности диоксиминов заставляют предположить, что им свойственно какое-то особое аномальное строение в отличие от нормальных солей, образуемых диоксимами. Строение это удалось выяснить путем ближайшего изучения диоксиминов, отвечающих трехатомному кобальту, и путем сравнения их с обыкновенными кобальтиаками. При этом существенную помощь оказала коорди-

национная теория А. Вернера, позволившая с особенной наглядностью формулировать связь между обоими этими рядами соединений.

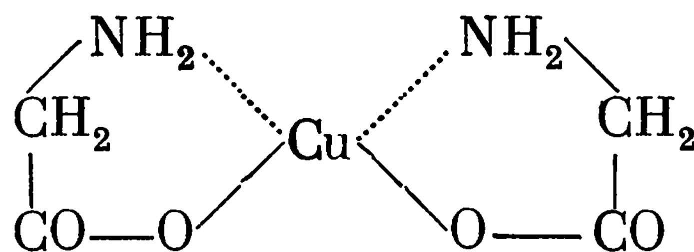
Не останавливаясь здесь на самом выводе строения диоксиминов, ограничусь приведением окончательного результата. Во всех типических диоксиминах оказалось необходимым допустить наличие циклической связи. Так, например, строение никелевого соединения диметилглиоксима может быть выражено следующей формулой:



При этом из числа четырех оксимидных групп, входящих в состав двух молекул диоксима, две теряют каждая по атому водорода, который замещается металлом. В этом случае остаток =N—O— играет ту же роль, что и любой кислотный остаток (Cl, Br, NO_3, SO_4 и пр.) в солях. Группа NO, следовательно, связана с металлом обыкновенной единицей сродства. Но в то же время две другие группы NOH не остаются пассивными, а вступают, в свою очередь, в связь с атомом металла. Только в этом случае группа NOH могла бы, не теряя водорода, функционировать в комплексных кобальтиаках наподобие молекулы аммиака, аминов и тому подобных соединений. По теории Вернера, между группой NOH и атомом металла следует допустить наличность так называемой побочной единицы сродства (которая в формуле отмечена пунктиром).

Эта способность α-диоксимов образовывать с атомом известных металлов VIII группы прочные кольчатые группировки, в которых диоксим играет роль и кислоты, и основания, находится в полной гармонии с амфотерным характером оксимов и в то же время с повышенной устойчивостью пяти-шестичленных циклов, о чем еще будет идти речь ниже.

С только что развитой точки зрения, диоксимины примыкают к более широкому классу циклически построенных комплексных соединений, в которых атом металла комбинируется с молекулой амфотерного вещества. Таковы, например, соли α-аминокислот с некоторыми тяжелыми металлами, например Cu, Ni, Co, Pt, Pd, Cr [2] и др. Например, медная соль гликоколя отвечает формуле



Такие соединения, получившие по предложению Лея [3] название внутренних комплексных солей, обычно отличаются

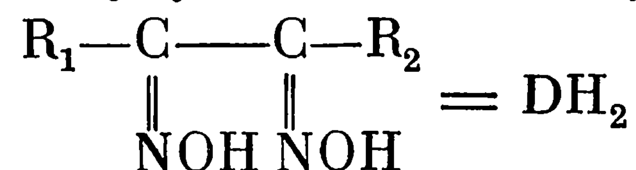
---

[2] В нашей лаборатории впервые получены окрашенные в красный цвет внутренние комплексные соли хрома с α-аминокислотами, а также подробнее изучены соединения палладия. (Чугаев Л. А., Сербин Е., Compt. rend, 1910, 151, 1361).

[3] Ley H. Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution. 1911, S. 191.

отсутствием реакций, характерных для иона данного металла, аномальной окраской, большой прочностью и пр.

Прежде чем идти дальше, сделаем краткий обзор основных типов, к которым относятся известные до сих пор диоксимины. При этом для краткости условимся молекулу диоксима изображать символом DH_2:



Тогда остаток, образуемый двумя молекулами диоксима с потерей двух атомов водорода, выразится через D_2H_2.

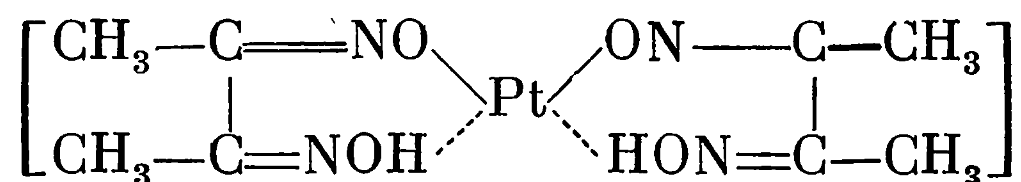
Соединения двухатомных платины, палладия, никеля и меди отвечают одному общему типу с координационным числом 4:



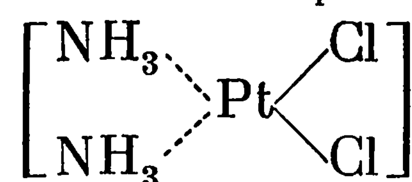
Для платины известны еще соединения, в которых она четырехвалентна (например, $[PtD_2H_2Br_2]$), с координационным числом 6. Все эти соединения не проводят тока и не диссоциируют на ионы. Для примера приведем структурные формулы диоксиминов платины, отвечающих диметилглиоксиму. Параллельно указаны формулы аналогичных по строению платиниаков.

Соединения платины

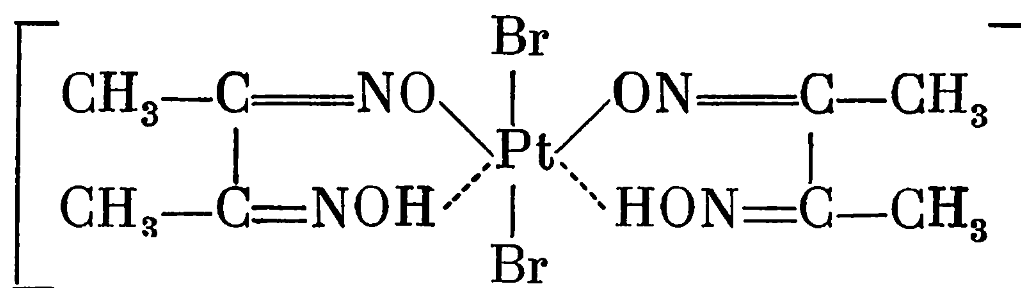
I. Платодиметилглиоксимин



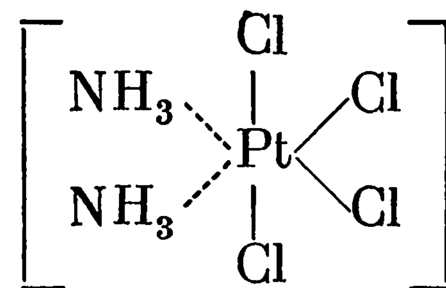
I. Соль Пейроне



II. Платедибромодиметилглиоксимин



II. Соединение, происходящее через присоединение галоида к соли Пейроне, например:



Железо (закисное) образует характерные соединения, окрашенные в ярко-красный цвет и содержащие в своем составе, кроме остатка диоксима, еще две молекулы аммиака или амина, например $[FeD_2H_22Py]$ (Py — пиридин). Они также принадлежат к неэлектролитам.

Большим разнообразием отличаются соединения трехатомного кобальта, для которых координационное число всегда равно 6.

Ввиду большого интереса, связанного с этими соединениями, на которых с особенной ясностью видна аналогия с простейшими аммиакатами, мы сопоставим в нижеследующей таблице главные типы диоксиминов кобальта с соответствующими им кобальтиаками:

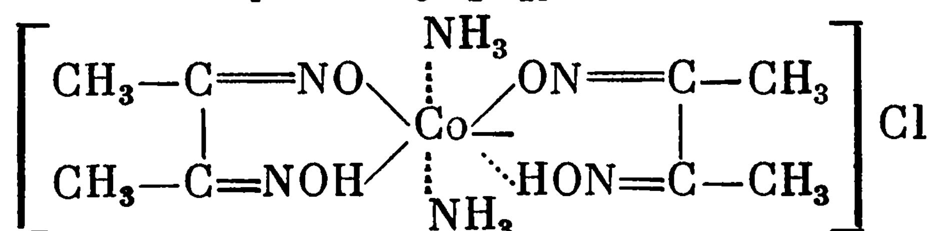
Известные диоксимины кобальта отвечают следующим трем типам: *	Если a=NH_3, а вместо D_2H_2 в молекулу комплекса входят $2NH_3$ и 2X, то получатся следующие типы кобальтиаков
I. $[Co2aD_2H_2]X$ Соль комплексного основания, образующего одновалентный комплексный катион	$[Co4NH_3X_2']X$
II. $[CoaX'D_2H_2]$ Соединение, не образующее ионов и не проводящее тока	$[Co3NH_3X_3']$
III. $[CoX_2'D_2H_2]Me$ Соль комплексной кислоты, образующая одновалентный комплексный анион	$[Co2NH_3X_4']Me$

* В следующих формулах «a» означает молекулу аммиака, амина и тому подобных соединений; X и X' — кислотные остатки (например, Cl, NO_2, SCN и пр.).

Примеры

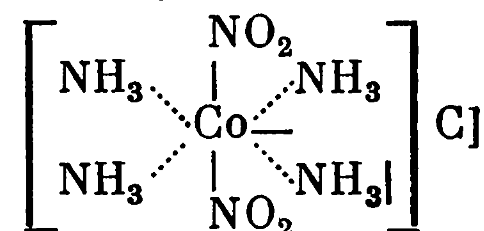
I. *Хлористый кобальтидиамминодиметилглиоксимин*

$[Co2NH_3D_2H_2]Cl$, или



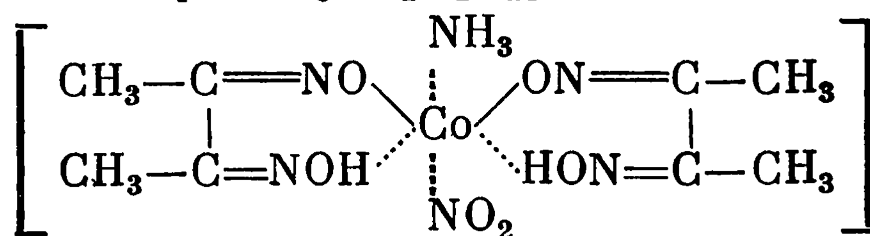
I. *Кроцеохлорид*

$[Co4NH_3(NO_2)_2]Cl$, или



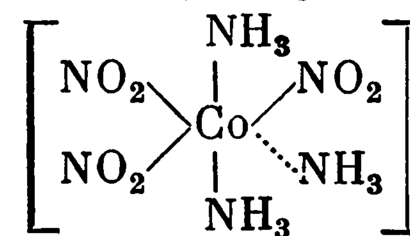
II. *Кобальтиамминонитродиметилглиоксимин*

$[CoNH_3NO_2D_2H_2]$, или



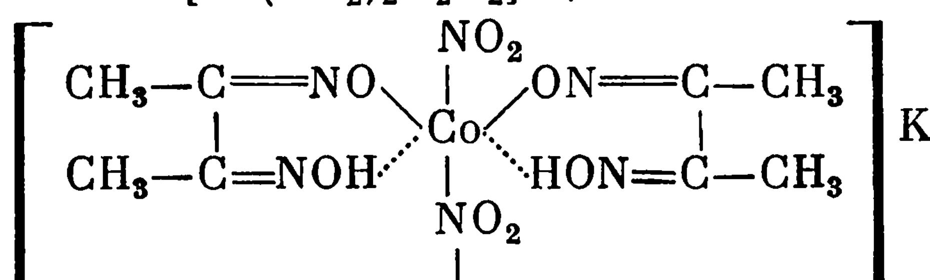
II. *Тринитротриамминкобальтиак*

$[Co3NH_3(NO_2)_3]$, или



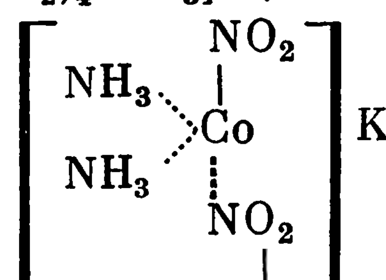
III. *Калийная соль кобальтидинитроглиоксиминовой кислоты*

$[Co(NO_2)_2D_2H_2]K$, или



III. *Калийная соль тетранитродиамминокобальтовой кислоты* (соль Эрдмана)

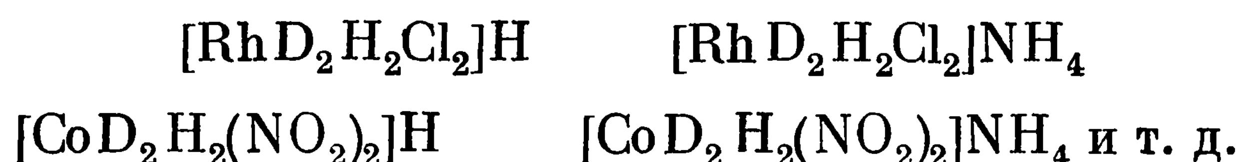
$[Co(NO_2)_4 2NH_3]K$, или



Один из вопросов, естественным образом напрашивавшихся на разрешение при дальнейшем изучении диоксиминов, заключался в том, какие металлы, кроме Pt, Pd, Ni, Co, Fe и Cu, способны еще к образованию характерных комплексов с α-диоксимами. Исследования, предпринятые в этом направлении, показали, что к числу таких металлов в VIII группе следует отнести еще *родий* и *иридий* (по опытам И. Дьяконова и В. Лебединского), а также *золото* (Д. Френкель). Наоборот, все опыты, предпринятые для получения соответствующих комплексов с рутением, осмием, а также с серебром, окончились неудачей. Равным образом не удалось получить диоксиминов с металлическими элементами других групп периодической системы, несмотря на то, что с некоторыми из них, особенно близкими к металлам VIII группы (например, Mn, Cr, Zn, Cd, Hg и пр.), производились настойчивые попытки получить такие соединения.

Поэтому следует считать, что *способность давать характерные и прочные комплексные соединения с α-диоксимами есть исключительная принадлежность металлов VIII группы*. Замечательно, что это свойство отсутствует у наиболее электроотрицательных членов этой группы, *осмия и рутения*, и у одного из наиболее электроположительных, каковым является *серебро*.

Из числа трех только что упомянутых металлов — Rh, Ir, Au до сих пор более подробно изучены только соединения родия И. Дьяконовым и особенно В. Лебединским.[4] При взаимодействии диметилглиоксима с двойной (комплексной) солью $Na_3[RhCl_6]$ была получена одноосновная кислота $H[RhD_2H_2Cl_2]$ с прочно связанным хлором. Кислота представляет собой мелкие кристаллы желтого цвета. Она трудно растворима в воде, но дает легкорастворимые и довольно характерные соли, из которых вновь выделяется сильными минеральными кислотами. Такова, например, аммонийная соль. Еще характернее довольно трудно растворимая *гуанидиновая соль*. Соли отвечают составу $[RhD_2H_2Cl_2]Me$ и, подобно самой кислоте, окрашены в желтый цвет. Величина их молекулярной электропроводности указывает на двухионное расщепление. Из всего этого следует, что как в свободной кислоте, так и в ее солях содержится весьма прочный комплексный анион $[RhD_2H_2Cl_2]$. Классические исследования Иергенсена показали, что аммиачные соединения родия представляют близкую аналогию с комплексными аммиакатами трехатомного кобальта. Только что описанная комплексная дихлородиоксиминовая кислота родия представляет собой новое подтверждение этой аналогии, как это явствует из сопоставления названного соединения с динитродиоксиминовой кислотой кобальта:



$$[RhD_2H_2Cl_2]H \qquad [RhD_2H_2Cl_2]NH_4$$

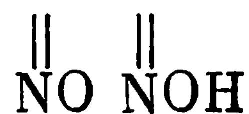
$$[CoD_2H_2(NO_2)_2]H \qquad [CoD_2H_2(NO_2)_2]NH_4 \text{ и т. д.}$$

[4] См.: Z. anorg. Chem., 1913, 83, 1.

В высшей степени замечательна необыкновенная прочность, отличающая родиевые комплексы. Из кислоты $[RhD_2H_2Cl_2]H$ (и ее солей) хлор не вытесняется даже при продолжительном нагревании (на водяной бане) с аммиаком. Опыты, предпринятые с хлоропентамминхлоридом $[Rh5NH_3Cl]Cl_2$, показали мне, что комплексный ион $[Rh5NH_3Cl]$ также отличается необыкновенной устойчивостью. При нагревании только что упомянутой соли с избытком крепкой (уд. в. 1.19) соляной кислоты в запаянной трубке разложение происходит необыкновенно медленно. При 10-часовом нагревании до 150° реакция едва начинается, почти вся пентамминовая соль остается нетронутой, а соляная кислота окрашивается в бледно-розовый цвет. Только при 200° разложение идет энергичнее. Выделяются красные кристаллы соли $(NH_4)_3[RhCl_6]$, и жидкость окрашивается в малиновый цвет. Однако и при этой температуре остается еще много неизмененной пентамминовой соли.

Дальнейшее исследование диоксиминов платины, предпринятое Онуфриади и Румянцевым, также дало интересные результаты, из которых мы здесь остановимся только на одном, наиболее прочно установленном.

Раньше ни в одном случае не удалось наблюдать образования комплексного соединения, в котором содержался бы один только остаток α-диоксима R_1—C—C—R_2. Наоборот, всегда в молекуле содержится



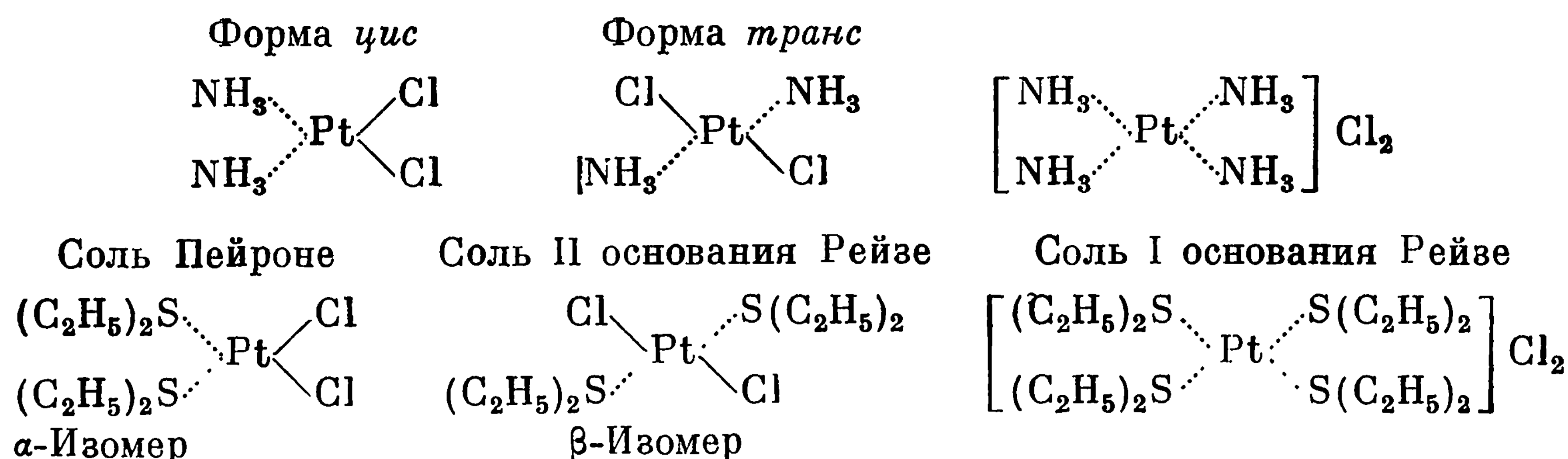
комбинация из двух таких остатков, составляющих как бы одно неразрывное целое. Не раз приходилось наблюдать, что в случае вытеснения одного из таких остатков одновременно вытесняется также и другой. На соединениях платины впервые удалось воспроизвести *частичное* вытеснение. Именно при действии крепкой соляной кислоты на диоксимины типа $[PtD_2H_2]$ образуются характерные кристаллические соединения, окрашенные в бурый цвет и почти нерастворимые в воде. По своему составу и свойствам соединения эти должно отнести к типу неэлектролитов. В молекуле их содержится только один остаток диоксима, на место же другого вступают два атома галоида: $[PtDH_2Cl_2]$. Совершенно аналогичные соединения получаются при действии на диоксимины платины крепкой бромистоводородной кислоты $[PtDH_2Br_2]$. Химические превращения этих соединений представляют собой много интересного, но так как работы в этом направлении далеко еще не закончены, то я не буду на них здесь останавливаться.

II

Параллельно с исследованием диоксиминов в нашей лаборатории был поставлен ряд работ, касающихся комплексных соединений, образуемых солями некоторых металлов платиновой группы с органическими *сульфидами* или *тиоэфирами*. Впервые такие соединения были получены для *платины*. Первым знакомством с ними мы обязаны

главным образом классическим работам Бломстранда и его учеников, а также Класона.

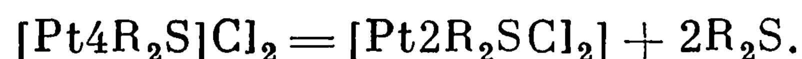
Бломстранд показал, что комплексы, образуемые соединениями типа PtX_2, а также PtX_4 с сульфидами типа R_2S (где R — алкильный радикал жирного ряда, например CH_3, C_2H_5, C_3H_7), близко напоминают по своему составу и свойствам аммиачные соединения платины. В обоих случаях наблюдаются одни и те же основные типы: $PtX_2 \cdot 2a$, $PtX_4 \cdot 2a$, $PtX_2 \cdot 4a$ (a обозначает молекулы аммиака, а также аминов или же сульфидов R_2S), а равно и вполне аналогичные случаи изомерии (стереоизомерии, по Вернеру) для соединений типа $PtX_2 \cdot 2a$. Если в данном случае придерживаться системы Вернера, то аналогия эта получает весьма наглядное выражение, как видно из следующих примеров:



Стереоизомерные между собою (*цис* и *транс*) формы. Соединения, почти не проводящие тока и не распадающиеся на ионы. По Вернеру, в них все атомы и атомные группы находятся в сфере атома платины, т. е. непосредственно связаны с последним. (Молекулы аммиака и органических сульфидов играют одинаковую роль).

Соединения стереоизомерной формы *цис* (молекулы NH_3 или R_2S занимают смежное положение) получаются действием аммиака или соответственно сульфида на хлороплатиниты, например на $K_2[PtCl_4]$. Соединения типа *транс* получаются из соединений высшего типа $[Pt4a]Cl_2$ путем отщепления 2a.

Соединения, проводящие ток и распадающиеся в растворе (например, в водном) на ионы, из которых один, именно катион комплексный, типа [Pt4a]. Изомерии в этом случае не наблюдается. Сернистые соединения весьма мало устойчивы и легко распадаются по уравнению

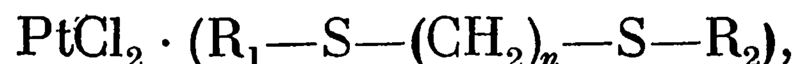


$$[Pt4R_2S]Cl_2 = [Pt2R_2SCl_2] + 2R_2S.$$

С соответствующим аммиачным соединением аналогичная реакция происходит, но значительно труднее (например, при более высокой температуре).

Наши исследования, произведенные совместно с В. Субботиным, И. Беневоленским, Д. Френкель и В. Хлопиным, коснулись прежде всего таких платиновосульфидных комплексов, в состав которых входят дисульфиды, или, иначе, дитиоэфиры, отвечающие общей формуле R_1—S—$(CH_2)_n$—S—R_2. Такого рода комплексы нами получены впервые. Мы остановимся прежде всего на соединениях двухлористой платины. Они могут быть получены при взбалтывании разведенного раствора хлороплатинита калия K_2PtCl_4 с соответствующим дисульфидом.

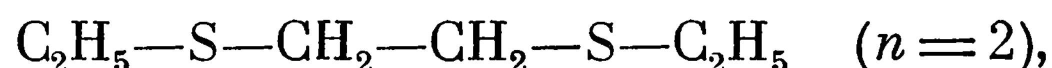
Опыт показал, что в тех случаях, когда реакция при этом идет гладко и приводит к химически однородному продукту, состав последнего отвечает эмпирической формуле



$$PtCl_2 \cdot (R_1—S—(CH_2)_n—S—R_2),$$

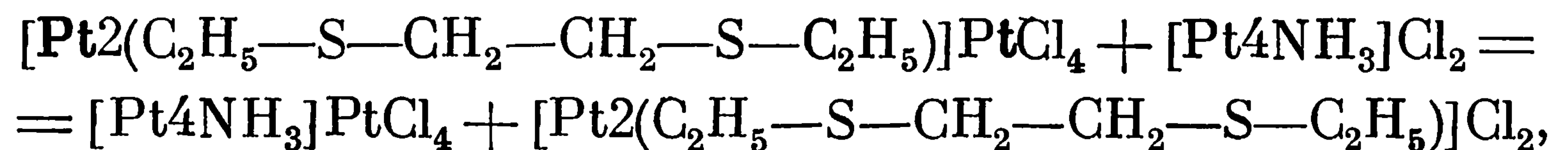
т. е. на одну молекулу $PtCl_2$ приходится одна молекула дисульфида. Далее оказалось, что не все дисульфиды в одинаковой мере способны к образованию комплексов. Наиболее характерные и прочные соединения получаются в том случае, когда число метиленовых групп *n*, находящихся между двумя атомами серы в молекуле тиоэфира, равно двум или трем. Соединения, получающиеся при этом, окрашены в розовый или телесный цвет различных оттенков и отличаются нерастворимостью. При нагревании они легко превращаются в соединения, обладающие тем же эмпирическим составом, но окрашенные в желтый цвет и растворимые в хлороформе, спирте и некоторых других растворителях.

Ключ к разъяснению природы той изомерии, которая существует между этими двумя рядами соединений, дала следующая реакция. Если на «розовую» форму, например отвечающую дисульфиду



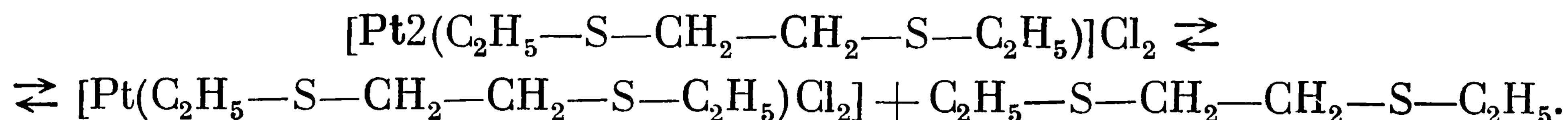
$$C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5 \quad (n=2),$$

подействовать хлоридом I основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$, то образуются следующие продукты: 1) зеленая соль Магнуса, отвечающая координационному строению $[Pt4NH_3]PtCl_4$; 2) желтый изомер состава $PtCl_2 \cdot (C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)$ и 3) свободный дисульфид. Из этих данных непосредственно следует, что рассматриваемая реакция может быть выражена таким уравнением:]



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 =$$
$$= [Pt4NH_3]PtCl_4 + [Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2,$$

причем соединение $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2$ в силу своей нестойкости частью разлагается на свои составляющие по уравнению



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2 \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2] + C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5.$$

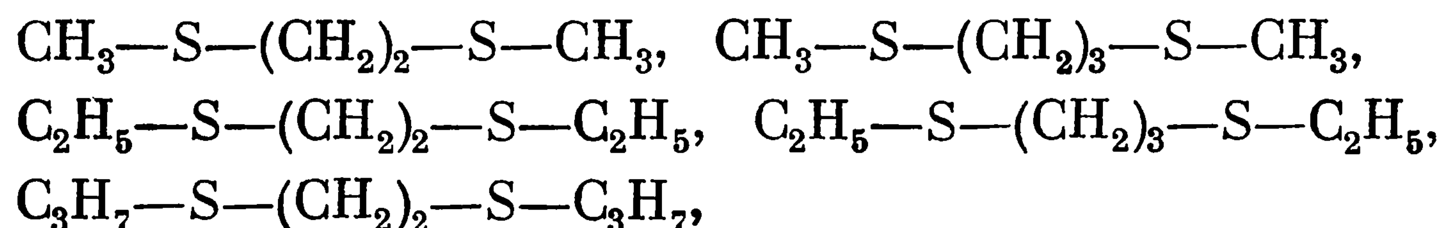
Заметим, что процесс этот является обратимым.

Таким образом, удалось показать, что нерастворимое соединение, окрашенное в телесный цвет, есть не что иное, как хлороплатинит нестойкого основания $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—C_2H_5)](OH)_2$, и, следовательно, является аналогом зеленой соли Магнуса. Этот вывод был подтвержден путем синтеза.

Если некоторое количество «желтого» изомера облить водой и прибавить одну молекулу дисульфида, то при взбалтывании все переходит в раствор. В последнем на основании сказанного должен находиться хлорид $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2$ наряду с продуктами его распада. Опыт показал, что хлороплатинит калия K_2PtCl_4 осаждает из этого раствора «розовый» димер с его характерными свойствами — нерастворимостью и способностью при нагревании изомеризоваться в соответствующую желтую модификацию.

Дальнейшие исследования, произведенные в нашей лаборатории, показали:

1) способность образовать нерастворимый димер розового или телесного цвета, переходящий при нагревании в желтый мономер, присуща дисульфидам, в которых атомы серы разделены друг от друга двумя или тремя группами CH_2, а именно для следующих соединений:



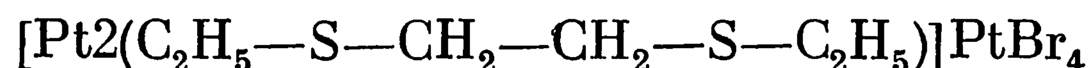
$$CH_3—S—(CH_2)_2—S—CH_3,\quad CH_3—S—(CH_2)_3—S—CH_3,$$
$$C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5,\quad C_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5,$$
$$C_3H_7—S—(CH_2)_2—S—C_3H_7,$$

а также для соединения $C_2H_5—S—CH_2—CH(OH)—CH_2—S—C_2H_5$;

2) в ряду платиновых соединений, отвечающих моносульфидам, эта способность присуща только производным метилсульфида $(CH_3)_2S$ и утрачивается для его высших гомологов;

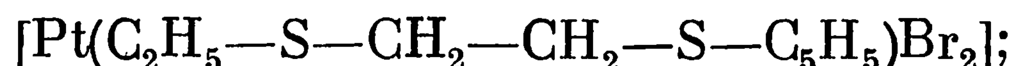
3) она равным образом отсутствует у производных, отвечающих дисульфидам типа $R—S—CH_2—S—R$ (n=1);

4) образование димеров наблюдается также для производных б р о м и с т о й п л а т и н ы, а именно, доказано образование следующих соединений:



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtBr_4$$

при нагревании легко изомеризуется в



$$[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_5H_5)Br_2];$$

$[Pt4(CH_3)_2S]PtBr_4$ очень легко изомеризуется в $[Pt2(CH_3)_2SBr_2]$;

5) димеров, отвечающих иодистой платине, например $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtI_4$, получить не удается, так как, по-видимому, в силу своей крайней непрочности они уже в момент образования изомеризуются в соответственные мономеры;

6) таким образом, прочность димеров постепенно падает по мере того, как в остатке PtX_4 совершается переход галоида X от хлора к иоду.

В самое последнее время аналогичные явления полимерии были найдены и в ряду соединений, происходящих от азотистоплатиновой кислоты $H_2[Pt(NO_2)_4]$ (работа В. Г. Хлопина).[5] При действии дитиоэфира C_2H_5—

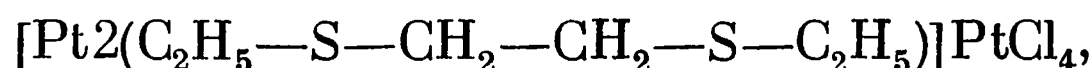
[5] Статья 19 (III) наст. изд. — *Прим. ред.*

$S—CH_2—CH_3—S—C_2H_5$ на платонитрит калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ получается почти бесцветное кристаллическое вещество, очень трудно растворимое в воде, плавящееся при 170° и реагирующее с солью Рейзе [6] с образованием желтой комплексной соли $[Pt4NH_3][Pt(NO_2)_4]$, аналогичной соли Магнуса. Отсюда следует, что соединение представляет собой димер строения



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Pt(NO_2)_4.$$

То же самое соединение могло быть получено синтетически, а также путем действия нитрита натрия на комплекс



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtCl_4,$$

причем происходит простое замещение атомов хлора в анионе нитрогруппами.

Платонитрит с точкой плавления 170° отличается замечательной устойчивостью. В противоположность аналогично построенным комплексным хлороплатинитам он не изменяется при нагревании и при кипячении с водой и не переходит в этих условиях в мономер. Последний может быть, однако, получен нагреванием мономера



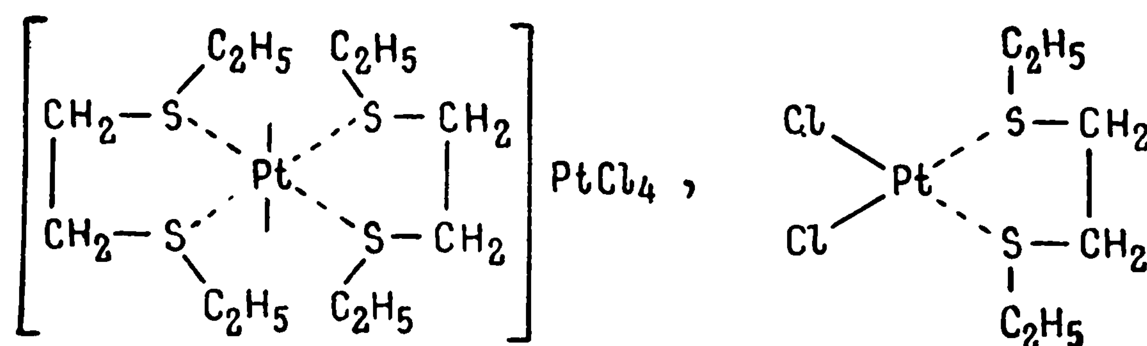
$$[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2]$$

с раствором нитрита калия и отличается значительно большей растворимостью, нежели димер (в 100 г CH_3OH при 25° растворяется 0.395 г мономера и только 0.007 г димера), а также отсутствием какой-либо реакции с солью Рейзе.[7] Точка плавления его лежит при 161°. Строение мономера должно быть поэтому выражено такой формулой:



$$[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)(NO_2)_2].$$

Все эти результаты превосходно укладываются в рамки теории Вернера и вместе с тем подтверждают связь, существующую между циклическим строением комплексных соединений и степенью их устойчивости. Если стать на точку зрения координационной теории, то во всех соединениях, образуемых дисульфидами и солями платины типа PtX_2, необходимо принять наличность циклической связи, ибо каждый раз д в а атома серы одной и той же молекулы непосредственно соединяются с атомом платины:



[6] Имеется в виду хлорид I основания Рейзе $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. — *Прим. ред.*

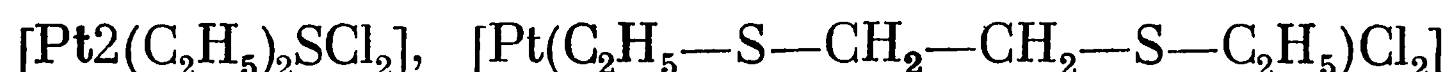
[7] См. предыдущую сноску. — *Прим. ред.*

Мы имеем, таким образом, условия, вполне аналогичные тем, которые характеризуют соединения PtX_2 с диаминами, например с этилендиамином. При этом, согласно теории Вернера, для мономеров не может быть изомерии, так как возможна только одна стереохимическая конфигурация — цис. Это требование теории выполняется, согласно исследованиям Иергенсена, для этилендиаминовых соединений платины. Из вышеприведенного вытекает, что к совершенно аналогичным результатам приводит и изучение комплексов, образуемых дитиоэфирами.

С другой стороны, исследования, сделанные главным образом в нашей лаборатории, показали, что как для соединений органических, так и для комплексных соединений образование цикла при прочих равных условиях повышает степень устойчивости соединения, особенно в том случае, когда происходит замыкание пяти- и шестичленных циклов. Наши опыты как раз показывают, что наиболее устойчивые комплексы образуются, когда число CH_2-групп в молекуле дисульфида равно двум или трем, а тогда общее число атомов в образующемся цикле равно пяти и шести.

Имея в виду ближе характеризовать соединения, образуемые солями двухатомной платины с моно- и дисульфидами, я поручил В. Мальчевскому и А. Коблянскому исследовать их электропроводность, величина которой может дать, по работам Вернера и его учеников, надежное указание на тип, к коему относится данное соединение. Как известно, Вернер показал, что если вся молекула аммиаката или иного аналогичного комплексного соединения заключается в одной координационной сфере, то данное вещество в водном растворе не распадается на ионы и потому практически почти не проводит тока (величина молекулярной электропроводности μ при 25° близка к нулю или же равна немногим единицам — обратным омам). С переходом от этого «нейтрального» типа к соединениям, распадающимся на ионы, молекулярная электропроводность правильно растет с увеличением числа ионов (N), возникающих из данной молекулы, так что каждому числу N соответствует своя средняя величина μ.

Исследования, сделанные в нашей лаборатории, показали, что вполне аналогичные результаты получаются и для растворов комплексных соединений в метиловом спирте. Этот растворитель и был избран для платиновосернистых комплексов, по большей части нерастворимых в воде. Оказалось, как и следовало ожидать по теории Вернера, что проводимость соединений



$$[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2],\quad [Pt(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)Cl_2]$$

и им подобных является ничтожной. Но если к раствору этих соединений в метиловом спирте прибавлять возрастающие количества соответствующего тиоэфира, то электропроводность растет сначала быстро, потом медленнее, постепенно приближаясь к некоторой максимальной величине. Этот подъем, очевидно, соответствует переходу от низшего типа (неэлектролита) $[Pt2R_2SCl_2]$ к высшему $[Pt4R_2S]Cl_2$.

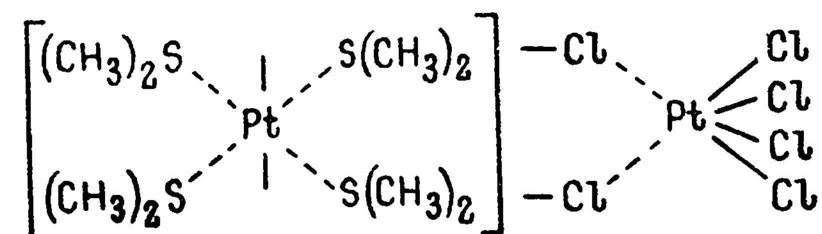
Весьма своеобразно отношение тио- и дитиоэфиров к соединениям четырехвалентной платины — к хлороплатиновой кислоте и к ее солям, изученное по моему предложению И. Беневоленским.[8] Опыты были сделаны с метилсульфидом $(CH_3)_2S$ и с диэтилэтилендисульфидом $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$. При встряхивании этих соединений с подкисленным раствором $H_2[PtCl_6]$ образуется кристаллический осадок, окрашенный в бледно-розовый цвет. Состав его отвечает для метилсульфида эмпирической формуле $Pt2(CH_3)_2SCl_3$, а для дисульфида $Pt(C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)Cl_3$.

Ближайшее исследование этих соединений показало, что они реагируют, хотя и труднее, чем описанные выше соединения двухатомной платины, с хлоридом I основания Рейзе, причем образуется зеленая соль Магнуса. Более подробное изучение этой реакции показало, что она (для случая метилсульфидного соединения) протекает следующим образом в три последовательные стадии:

1. $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3]PtCl_6 + [Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$.
2. $[Pt4NH_3]PtCl_6 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3Cl_2]Cl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4$.
3. $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 = [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + 2(CH_3)_2S$.

Аналогичным образом реагирует и соответственное соединение дитиоэфира.

Таким образом, следует признать, что воздействие тиоэфиров на хлороплатиновую кислоту и на хлороплатиниты протекает аналогичным образом, давая начало сложному соединению (димеру) с двумя комплексными ионами. Разница заключается только в том, что в случае хлороплатиновой кислоты один атом платины, тот, который дает начало катиону, восстанавливается (за счет тиоэфира) и переходит в двухвалентное состояние, между тем как в анионе результирующего соединения четырехвалентность платины сохраняется без изменения.



Такой результат мог быть и в данном случае подтвержден путем синтеза. Розовое соединение в обоих случаях могло быть получено действием хлороплатиновой кислоты на водные растворы соединений $[Pt2(CH_3)_2SCl_2]$ и $[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2]$ в присутствии избытка тиоэфира. При этом тотчас же выделяется осадок, обладающий свойствами соответствующего димера.

---

[8] См. статью 19 (VI) наст. изд. — *Прим. ред.*

Заслуживает еще внимания своеобразная перегруппировка, которой подвергается соединение $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6$ при повышении температуры. При этом происходит распад сложной частицы по следующему уравнению:



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6 = [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + [Pt2(CH_3)_2SCl_4].$$

Четырех- и двухвалентная платина, ранее связанные в одном комплексе, теперь разъединяются друг от друга. Превращение это вполне аналогично тому, которое испытывают при нагревании хлороплатиниты типа соли Магнуса, о которых шла речь выше



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 = [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + [Pt2(CH_3)_2SCl_2].$$

Интересно отметить, что соединения четырехвалентной платины подвергаются изомерному превращению с бо́льшим трудом, нежели соответственного соединения двухатомной. В соответствии с этим для розового соединения первой, отвечающего дитиоэфиру, такое превращение вообще не удалось осуществить.

К только что рассмотренным исследованиям примыкает работа Иванова,[9] посвященная соединениям солей палладия с моно- и дитиоэфирами. Не останавливаясь подробнее на этой работе, ограничусь только приведением следующих главнейших ее результатов.

1) Хлористый, бромистый и иодистый палладий дают с моно- и дитиоэфирами соединения, по составу и свойствам вполне аналогичные соответствующим соединениям двухатомной платины, с тем, однако, различием, что здесь ни разу не удалось наблюдать случаев изомерии.

2) Палладиевые соединения отвечают мономерному типу



$$[Pd2R_2SX_2] \quad и \quad [Pd(R—S—(CH_2)_2—S—R)X_2].$$

Устойчивость их резко падает от хлористого к бромистому и иодистому.

3) Электропроводность этих соединений в метиловоспиртовом растворе ничтожна, что отвечает их строению. При последовательном прибавлении тиоэфира она правильно возрастает, как и в случае соответствующих соединений двухвалентной платины.

Чтобы покончить с обзором исследований, произведенных в нашей лаборатории над комплексными соединениями платиновых металлов, мне остается еще упомянуть о работе Э. Х. Фрицмана,[10] посвященной изучению комплексов, образуемых солями платины и палладия с органическими моно- и диселенидами.

Работа эта, выполненная автором совершенно самостоятельно, представляет особый интерес как вследствие близкой аналогии, существующей между серой и селеном, так еще и потому, что о способности селенидов к комплексообразованию до сих пор известно лишь очень немногое. Единственное исследование, относящееся к этому вопросу, принадлежит

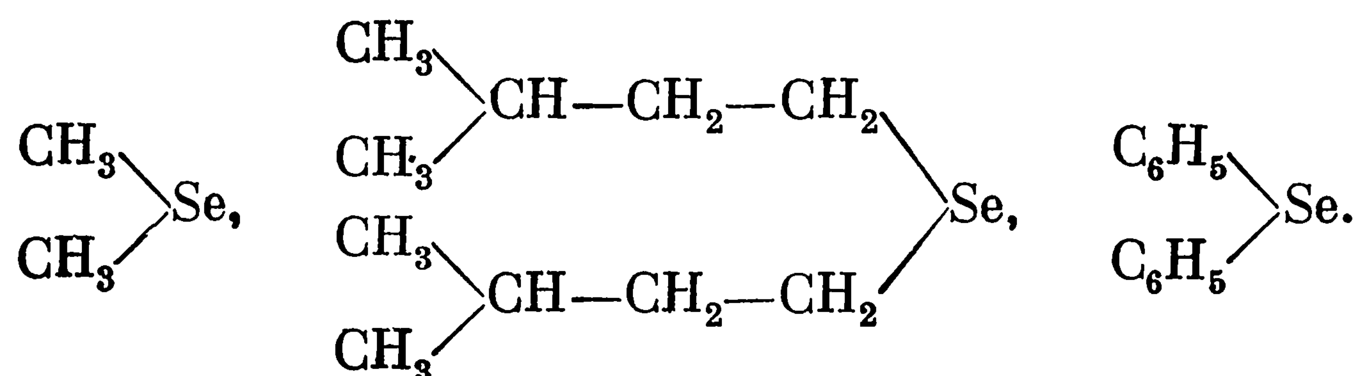
[9] См. статью 19 (VII) наст. изд. — *Прим. ред.*

[10] См.: Изв. Ин-та платины, 1926, 4, 180. — *Прим. ред.*

шведскому химику Петрену, который исследовал действие этилселенида $(C_2H_5)_2Se$ на хлороплатинит калия, причем получил два изомерных соединения состава $Pt2(C_2H_5)_2SeCl_2$, отличающиеся друг от друга по цвету, точке плавления и растворимости.

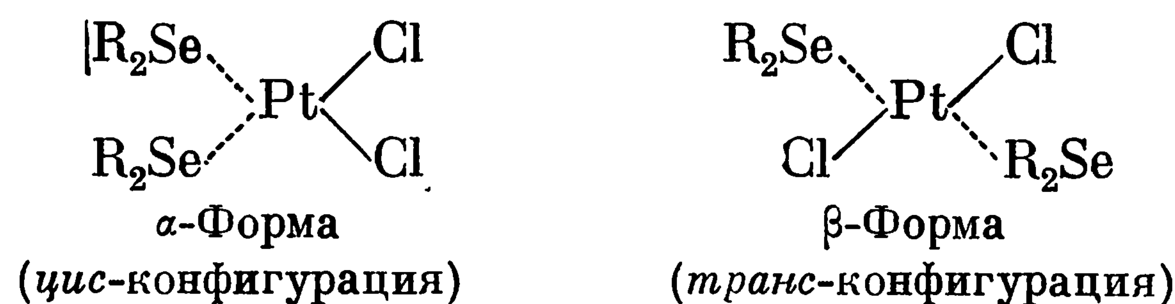
Э. X. Фрицман, подтвердив справедливость этих наблюдений Петрена, значительно расширил наши сведения о платиновоселенистых соединениях. Вот главнейшие из полученных им результатов.

1) В трех случаях удалось получить по два изомерных комплексных соединения типа $[Pt2R_2SeCl_2]$, а именно для следующих селенидов:



Изомеры эти, получившие название α и β, отличаются друг от друга по цвету, растворимости и точке плавления. Они обладают одинаковым молекулярным весом, отвечающим вышенаписанной простой формуле.

Строение их, согласно теории Вернера, должно выражаться следующими стереохимическими формулами:

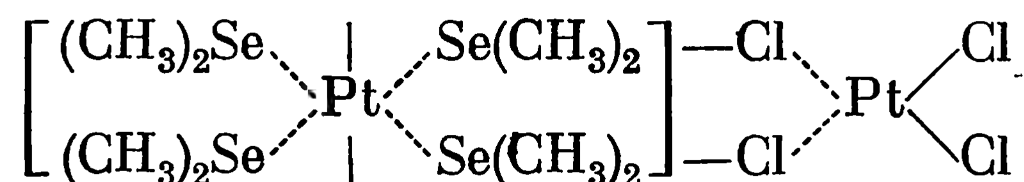


α-Форма (*цис*-конфигурация) β-Форма (*транс*-конфигурация)

2) Для метилселенида $(CH_3)_2Se$ и особенно для диселенида



были получены еще димерные модификации, строение которых могло быть установлено по методу двойного разложения с хлоридом I основания Рейзе (образование зеленой соли Магнуса). Соединение метилселенида отвечает, следовательно, такому строению:



Димерные модификации отличаются крайней степенью неустойчивости и сохраняются без изменения только в течение короткого времени. Особенно это относится к производному метилселенида.

3) Были также получены бромистые и иодистые соединения типа $[Pt2R_2SeX_2]$, но для них не удалось еще констатировать случаев изомерии.

4) Электропроводность соединений $[Pt2R_2SeX_2]$ в метиловом спирте (пока изучены только соединения α-ряда) незначительна и, подобно тому, как это наблюдается для соответственных сернистых соединений, правильно возрастает по мере прибавления органического селенида к раствору.

5) Галоидные соли палладия $PdCl_2$, $PdBr_2$ и PdI_2 дают соединения типа $PdX_2 \cdot 2R_2Se$. Все они мономерны и не показывают явления изомерии. По своим свойствам они очень близки к соответствующим платиновым комплексам, но отличаются от них меньшей степенью прочности.

О СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С ИЗОНИТРИЛАМИ *

(Совместно с П. Я. Теару)

Около десяти лет тому назад Рамберг [1] указал, что двухлористая платина дает два изомерных соединения с фенилкарбиламином: фиолетовое, по-видимому, аморфное вещество и бледно-желтое кристаллическое вещество (т. пл. 257—258°). Первое, вскоре независимо полученное Гофманом и Бугге,[2] характеризуется нерастворимостью в обычных растворителях. Напротив, желтая модификация растворима, хотя и не очень легко, в бензоле, ацетоне и хлороформе. Для бледно-желтого соединения удалось определить молекулярный вес эбулиоскопическим методом; таким образом была установлена формула $PtCl_2 \cdot 2C_6H_5NC$.

Удивительным свойством фиолетового вещества является его способность переходить в желтое соединение при нагревании до 110—115° или при продолжительном кипячении с хлороформом. Рамберг предположил, что фиолетовая модификация, вероятно, является аналогом светло-красного аморфного соединения Энебуске $[Pt(CH_3SCH_3)_2Cl_2]_x$,[3] но не высказал, однако, определенного мнения относительно ее строения.

Ко времени появления работ Рамберга химическая природа так называемой γ-соли Бломстранда и Энебуске была почти вовсе неизвестна. Недавно ее строение было выяснено в нашей лаборатории.[4] Оказалось, что данное соединение, так же как ряд аналогичных ему производных 1,2- и 1,3-дитиоэфиров, соответствует зеленой соли Магнуса и имеет строение $[Pt4S'][PtX_4]$ и, соответственно, $[Pt2S''][PtX_4]$.[5]

Оставалось поэтому проверить, находит ли отражение также и в строении этих соединений аналогия между γ-солью Энебуске и фиолетовым соединением, которая выражается в том, что в обоих случаях при нагревании неустойчивая форма превращается в устойчивую, более растворимую и светлее окрашенную форму.

Чтобы ответить на этот вопрос, мы воспользовались методом, оказавшим уже одному из нас в аналогичном случае большую услугу. При этом оказалось, что красно-фиолетовые изомеры в действительности являются бимолекулярными и содержат радикал $PtCl_4$ согласно формуле $[Pt4RNC]PtCl_4$.

---

* Uber Platinverbindungen der Isonitrile. — Ber., 1914, 47, 568. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр. т. I, М., 1954, с. 432. — *Прим. ред.*)

[1] Ber., 1907, 40, 2578.

[2] Ber., 1907, 40, 1772.

[3] J. prakt. Chem., 1888, [2], 38, 358.

[4] Ber., 1910, 43, 1200; Z. anorg. Chem., 1912, 82, 401; 1913, 83, 8; Compt. rend., 1912, 154, 33.

[5] S' является здесь обозначением для R_2S, S'' — для $RS(CH_2)_nSR$.

При обработке приготовленного по методу Рамберга и суспендированного в водном спирте красно-фиолетового соединения $(PtCl_2 \cdot 2C_6H_5NC)_x$ хлоридом I основания Рейзе появляется, особенно при нагревании, запах изонитрила и осаждается количественно зеленая соль Магнуса (0.1530 г соли Магнуса из 0.2500 г фиолетового соединения вместо рассчитанных 0.16 г).

Зеленая соль Магнуса реагирует с нитратом серебра с появлением бледно-желтой окраски по уравнению



$$[Pt4NH_3]PtCl_4 + 2AgNO_3 = [Pt4NH_3](NO_3)_2 + Ag_2PtCl_4.$$

При анализе зеленой соли найдено:

0.1530 г вещества дали 0.0989 г Pt
Найдено, %: Pt 64.64
Вычислено, %: Pt 64.97

Хотя вследствие происходящего здесь осмоления нам не удалось выделить второй продукт реакции (соединение $[Pt4(C_6H_5NC)]Cl_2$) или продукты его разложения, однако едва ли приходится сомневаться, что в этом случае, так же как и для ранее исследованных сульфидных соединений платины, мы имеем дело с хлороплатинитом строения $[Pt4(C_6H_5NC)]PtCl_4$, который с хлоридом I основания Рейзе реагирует по уравнению



$$[Pt4(C_6H_5NC)]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4(C_6H_5NC)]Cl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4.$$

Аналогично соединениям фенилизонитрила ведут себя по отношению к солям I основания Рейзе соответствующие производные алифатических изонитрилов, исследованные нами впервые. Предварительно мы провели опыты с метил- и трет.-бутилкарбинолом.

Если смешать при охлаждении хлороплатинит аммония или калия в возможно концентрированном растворе с рассчитанным количеством (2 моля) метилкарбиламина, то жидкость нагревается, окраска немного бледнеет, и непосредственно после этого происходит обильная кристаллизация. Отфильтрованные кристаллы промывались небольшим количеством ледяной воды, затем спиртом и высушивались на воздухе над серной кислотой.

0.1606 г вещества дали 0.898 г Pt
0.4100 г » » 29.7 см^3 N_2 (22°, 750 мм)
Найдено, %: Pt 55.91; N 8.11
$[Pt4(CH_3NC)]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 56.22; N 8.07

Соединение представляет собой маленькие таблички с характерной для хлороплатинитов мясо-красной окраской, сравнительно легко растворимо в воде и, наоборот, почти нерастворимо в алкоголе. Оно может быть осторожно перекристаллизовано из теплой воды.

При нагревании до более высокой температуры красное вещество переходит в изомерную бесцветную модификацию, плавящуюся при 232°.

Это превращение протекает очень быстро при 145—150° лучше всего в запаянной трубке. Специальными опытами было установлено, что заметной потери в весе при этом не происходит. (Например, из 0.0760 г вещества потеряно около 0.0002 г.).

Эта бесцветная модификация получается также при длительном кипячении красного соединения с хлороформом или при продолжительном пребывании красного соединения в маточном растворе, из которого оно выделено.

0.1423 г вещества дали 0.801 г Pt
0.2199 г » » 0.1234 г Pt
0.0623 г » » 0.0347 г Pt
0.1620 г » » 11.7 см³ N_2 (20°; 752.5 мм)
Найдено, %: Pt 56.28, 56.11; 55.70; N 8.14
$[Pt_2(CH_3NC)Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 56.22; N 8.07

Соединение трудно растворимо в воде, немного лучше — в горячем этиловом спирте и в хлороформе. Из хлороформа оно выкристаллизовывается в виде призм. Плавится при 233° (с разложением).

Взаимные превращения и строение обоих соединений вытекают из их химических свойств.

Если к водному раствору *красной* модификации прибавить хлорид *I основания Рейзе*, то *немедленно* осаждается в теоретически вычисленном количестве *зеленая соль Магнуса*.

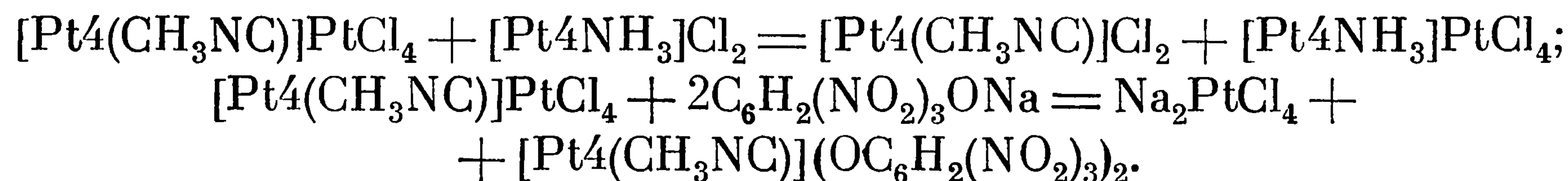
0.1624 г вещества дали 0.1050 г Pt
Найдено, %: Pt 64.66
$[Pt4NH_3]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 64.97

С другой стороны, при действии *пикрата натрия* на концентрированный раствор красной модификации происходит обильное выделение кристаллического пикрата $[Pt4(CH_3NC)](OC_6H_2(NO_2)_3)_2$. Для анализа вещество было промыто небольшим количеством холодной воды и высушено над фосфорным ангидридом.

0.1256 г вещества дали 0.0307 г Pt
Найдено, %: Pt 24.44
$[Pt4(CH_3NC)](OC_6H_2(NO_2)_3)_2$. Вычислено, %: Pt 23.94

Таким образом, строение красного соединения в отношении природы как аниона, так и катиона можно считать вполне установленным.

Обе последние реакции протекают, очевидно, по следующим уравнениям:



$$[Pt4(CH_3NC)]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4(CH_3NC)]Cl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4;$$

$$[Pt4(CH_3NC)]PtCl_4 + 2C_6H_2(NO_2)_3ONa = Na_2PtCl_4 + \\ + [Pt4(CH_3NC)](OC_6H_2(NO_2)_3)_2.$$

И в этом случае красному соединению может быть приписана формула *хлороплатинита* $[Pt4(CH_3NC)]PtCl_4$. Что касается бесцветной

модификации, то ее поведение по отношению к соли I основания Рейзе, а также к пикрату натрия совершенно отрицательно. В высшей степени вероятно, что ей соответствует мономерная формула $[Pt2(CH_3CN)Cl_2]$.

С этим предположением хорошо согласуются, помимо процесса образования бесцветного соединения, также и другие химические свойства соединения. А именно: если бесцветное вещество встряхивать с избытком метилкарбиламина и водой, то оно растворяется без окраски и полученный раствор дает все реакции, характерные для иона $[Pt4(CH_3NC)]^{++}$. В частности, он осаждается также пикратом натрия,[6] переходя в вышеописанное кристаллическое соединение $[Pt4(CH_3NC)](OC_6H_2(NO_2)_3)_2$.

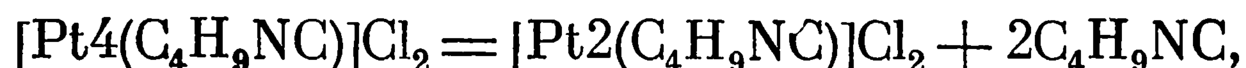
Если таким же образом подействовать на хлороплатинит аммония третичным бутилкарбиламином $(CH_3)_3CNC$,[7] немедленно выделяется обильный кристаллический осадок, состоящий из микроскопических ярко-красных иголочек и едва растворимый в воде. Промытое водой и высушенное в эксикаторе вещество, по данным анализа, опять-таки соответствует составу $PtCl_2 \cdot 2C_4H_9NC$.

0.1608 г вещества дали 0.0722 г Pt
0.2004 г » 12.3 см³ N_2 (20.5°, 752 мм)
0.3437 г » 20.9 см³ N_2 (22.5°; 752.5 мм)
Найдено, %: Pt 44.90; N 6.89; 6.76
$[Pt2(C_4H_9NC)Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 45.16; N 6.48

И в этом случае удалось доказать, что красное соединение является димером и соответствует формуле $[Pt4(C_4H_9NC)]PtCl_4$, так как с хлоридом I основания Рейзе и водой оно немедленно образует зеленую соль Магнуса. С другой стороны, красное вещество в холодной воде в присутствии избытка карбиламина дает бесцветный раствор; пикрат натрия осаждает из этого раствора очень неустойчивое вещество $[Pt4(C_4H_9NC)](OC_6H_2(NO_2)_3)_2$ в виде кристаллического осадка желтого цвета.

Пока нам не удалось получить мономерную модификацию $[Pt2(C_4H_9NC)Cl_2]$ в виде однородного вещества. При нагревании красной модификации она внезапно обесцвечивается, по-видимому, из-за происходящего превращения. Однако последнее протекает далеко не гладко, и продукт реакции оказывается загрязненным побочными соединениями. При дальнейшем нагревании вещество претерпевает глубокое разложение.

Из раствора, содержащего соединение $[Pt4(C_4H_9NC)]Cl_2$, также не удается выделить при нагревании мономерную модификацию, так как в этом случае реакция, которая должна была бы идти по уравнению



$$[Pt4(C_4H_9NC)]Cl_2 = [Pt2(C_4H_9NC)]Cl_2 + 2C_4H_9NC,$$

---

[6] В нашей лаборатории одним из нас совместно с В. Г. Хлопиным (см. работу, появившуюся в Z. anorg. Chem., 1914, 86, 241) (статья 19 (IV) наст. изд. — *Прим. ред.*) установлено, что пикрат натрия (или другие легкорастворимые пикраты) представляет собой чувствительный реагент на координативно насыщенные катионы, например: $[Pt4a]^{++}$, $[Pt4R_2S]^{++}$, $[Co6a]^{+++}$ и т. д., благодаря образованию характерных труднорастворимых пикратов.

протекает в другом направлении, и именно с образованием очень интересных продуктов, о чем в скором времени будет сделано сообщение.

Упомянем в заключение, что вещества, образующиеся при действии алифатических, а также ароматических карбиламинов на растворимые *бромоплатиниты*[7] (например, K_2PtBr_4), имеют строение $[Pt4(RNC)]PtBr_4$, совершенно аналогичное описанным в предыдущих сообщениях комплексным хлороплатинатам $[Pt4(RNC)]PtBr_4$, что может быть подтверждено тем же путем, каким это было сделано в отношении последнего.

---

[7] Ramberg L., Ber., 1907, 40, 2578.

О СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ С ИЗОНИТРИЛАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ РАДИКАЛ ЦИАНА *

(Совместно с П. Я. Теару)

В одном из недавно опубликованных сообщений [1] было доказано, что при взаимодействии изонитрилов (Is) с растворимыми хлороплатинитами образуются двойные комплексные соединения состава $[Pt4Is]PtCl_4$, которые, как было установлено еще Рамбергом для фенилкарбиламина, превращаются при нагревании в мономерную форму $[Pt2Is \cdot Cl_2]$. Только для третичного бутилового соединения $[Pt4(CH_3)_3CNC]PtCl_4$ такое превращение нельзя провести достаточно гладко. Особенность этого соединения по сравнению с другими исследованными нами карбиламиновыми соединениями проявляется наиболее четко в его отношении к избытку карбиламина.

Если хлороплатинит $[Pt4(CH_3)_3CNC]PtCl_4$ встряхивать с избытком изонитрила, то он полностью растворяется с образованием бесцветного неустойчивого раствора, который содержит $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$. Только при 0° этот раствор сохраняется без изменения в течение нескольких часов, в обычных же условиях он разлагается, что особенно легко происходит при нагревании; при этом он превращается в желтую великолепно флуоресцирующую студенистую массу, которая вскоре превращается в агрегаты мелких кристаллических иголочек. Отфильтрованный осадок можно перекристаллизовать, по-видимому без изменения, из спирта или хлороформа.

Анализ этого соединения приводит к неожиданному результату: оказывается, вещество не содержит хлора и его состав отвечает дициандикарбиламинплатине:

Навеска 0.2280 г дала 0.1074 г Pt
» 0.2646 г » 0.1205 г Pt
» 0.2336 г » 28.6 см³ N_2 (21°; 746 мм)
» 0.2069 г » 24.6 см³ N_2 (20°; 761 мм)
Найдено, %: Pt 47.10; 47.16; N 13.68; 13.32
$Pt2C_4H_9NC(CN)_2$. Вычислено, %: Pt 47.22; N 13.56

100 г метилового спирта растворяют при 25° 0.44 г вещества. Незначительная величина молекулярной электропроводности $\mu = 0.65$ ($V = 500$), измеренной в метиловом спирте при 25°, указывает на принадлежность этого соединения к неэлектролитам.

---

* Uber Platin-Verbindungen der Isonitrile, welche ein Cyan-Radikal enthalten. — Ber., 1914, **47**, 2643. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр. Т. I. М., 1954, с. 436. — *Прим. ред.*).

[1] Ber., 1914, **47**, 568. (См. статью 11 наст. изд. — *Прим. ред.*).

Очевидно, что при нагревании происходит разложение тетраизонитрильного соединения с отщеплением радикала бутила, причем прежде всего образуется третичный бутилхлорид, который в дальнейшем легко гидролизуется водой:

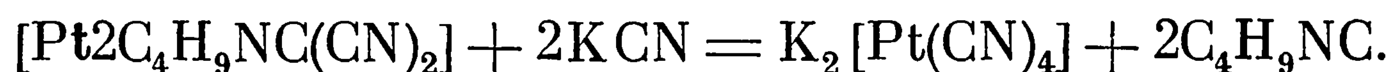


$$[Pt4C_4H_9NC]Cl_2 + 2H_2O = [Pt2C_4H_9NC(CN)_2] + 2C_4H_9OH + 2HCl.$$

Действительно, жидкость, отделенная от желтого осадка, имеет кислую реакцию и содержит свободную соляную кислоту.

С этим результатом хорошо согласуется как химическое поведение желтого соединения, так и другие методы его получения.

При нагревании до высокой температуры соединение сначала белеет, затем обесцвечивается и разлагается без плавления. При этом выделяются пары, обладающие запахом синильной кислоты, которые дают реакцию образования берлинской лазури. При действии на желтое соединение цианистого калия выделяется свободный карбиламин:



$$[Pt2C_4H_9NC(CN)_2] + 2KCN = K_2[Pt(CN)_4] + 2C_4H_9NC.$$

Совершенно особое значение для понимания химического характера, т. е. того, что это соединение представляет собой дицианодитретичнобутилкарбиламинплатину, имеет его синтез из цианистой платины $Pt(CN)_2$ и бутилкарбиламина. Эти вещества реагируют при комнатной температуре в водно-спиртовом растворе с образованием бесцветного раствора и выделением красного осадка. Из фильтрата при разбавлении водой выделяется желтое соединение.

0.0654 г вещества дали 0.0309 г Pt
Найдено, %: Pt 47.25
$[Pt_2C_4H_9NC(CN)_2]$. Вычислено, %: Pt 47.22

Что касается красного осадка, то он состоит главным образом из соединения, которое имеет тот же состав, что и желтая дицианодитретичнобутилкарбиламинплатина. Таким образом, в этом случае образуются две изомерные модификации, из которых в дальнейшем желтую мы будем называть α-, а красную — β-модификацией.

Чтобы получить β-модификацию в чистом состоянии, можно исходить из α-модификации, которую растворяют в большом количестве кипящей воды (при этом происходит далеко идущее, окончательно не выясненное изменение соединения).[2] К бесцветному раствору прибавляют спирт и избыток бутилкарбиламина. Более наглядным способом можно получить β-модификацию действием бутилкарбиламина на водный раствор раство-

[2] Бесцветный раствор содержит и ионы $[Pt(CN)_4]^{--}$, так как с хлоридом I основания Рейзе образуется труднорастворимое соединение $[Pt4NH_3][Pt(CN)_4]$. С другой стороны, раствор содержит по крайней мере одну часть взятого карбиламина, прочно связанного с платиной, так как при добавлении к этому раствору цианистого калия отщепляется свободный карбиламин.

римого цианоплатинита (например, $K_2Pt(CN)_4$, $BaPt(CN)_4$ и т. п.), смешанный с небольшим количеством уксусной кислоты:



$$2H_2Pt(CN)_4 + 4C_4H_9NC = [Pt4C_4H_9NC]Pt(CN)_4 + 4HCN;$$

ср. ниже:

0.2037 г вещества дали 0.0953 г Pt
0.1956 г » » 0.0923 г Pt
0.1717 г » » 20.7 $см^3$ N_2 (21°; 760 мм)
Найдено, %: Pt 46.78; 47.18; N 13.73
$[Pt2C_4H_9NC(CN)_2]_x$. Вычислено, %: Pt 47.22; N 13.56

Кроме того, β-модификацию можно получать действием бутилкарбиламина на раствор, содержащий 1 мол. хлороплатинита калия и 2 мол. цианистого калия; в этом растворе можно полагать наличие смешанного дихлородицианоплатинита $K_2[PtCl_2(CN)_2]$.[3]

0.1628 г вещества дали 0.0683 г Pt
Найдено, %: Pt 47.54
$K_2[PtCl_2(CN)_2]$. Вычислено, %: Pt 47.22

При этом одновременно с красной модификацией может при известных условиях образоваться также и желтая α-модификация.

β-Модификация представляет собой необычайно красиво флуоресцирующие микроскопические иголочки ярко-красного цвета. В сухом состоянии вещество обнаруживает характерный блеск, который напоминает блеск кристаллического фуксина. При нагревании или при длительном воздействии некоторых растворителей, как хлороформ, спирт и другие, β-форма превращается в α-форму. Ввиду того что β-модификация в вышеназванных растворителях нерастворима, ее можно путем промывания освободить от примеси α-формы. Если очищенную таким образом красную модификацию встряхивать с тем же растворителем, то она снова переходит в раствор, при испарении которого в конце концов остается только α-модификация.

Ярко выраженная способность β-модификации к превращениям и образование ее из тетрацианоплатокислоты приводят к заключению, что она представляет собой двухкомплексную соль, отвечающую формуле $[Pt4C_4H_9NC]Pt(CN)_4$. Это предположение подтверждается тем, что при осаждении $[Pt4(C_4H_9NC)]Cl_2$ цианоплатинитом калия или бария тотчас же выпадает обильный ярко-красный осадок β-модификации:



$$[Pt4(C_4H_9NC)]Cl_2 + K_2Pt(CN)_4 = [Pt4(C_4H_9NC)]Pt(CN)_4 + 2KCl.$$

Однако вопрос о строении β-формы мы считаем еще не окончательно разрешенным.

[3] В приведенных данных анализа содержится, по-видимому, опечатка: найденное содержание платины, по этим данным, равно 41.95 вместо указанных 47.54, а рассчитанное по формуле равно 49.25, а не 47.22, как приведено в тексте. — *Прим. ред.*

Чтобы перейти от других карбиламинов к соответствующим дициано-соединениям $[Pt2Is(CN_2)]$, целесообразно исходить из гипотетического соединения $[PtCl_2(CN)_2]K_2$, образование которого имеет место при действии теоретического количества (2 мол.) карбиламина на раствор, содержащий 1 мол. K_2PtCl_4 и 2 мол. KCN. При этом, если исходить из метилкарбиламина, происходит образование оранжево-желтого осадка, который скоро обесцвечивается. Бесцветное соединение можно перекристаллизовать из горячей воды или из спирта. Таким образом, получают прекрасные, переплетенные друг с другом иглы, которые при освещении ультрафиолетовыми лучами интенсивно флуоресцируют. Их анализ дает результат, отвечающий формуле $[Pt2CH_3NC(CN)_2]$. Эбулиоскопическое определение молекулярного веса в растворе метилового спирта дает число 274 вместо рассчитанного 329, соответствующего приведенной простейшей формуле. Это соединение является неэлектролитом, что подтверждается определением электропроводности в метиловом спирте: $\mu = 0.35$ при 25° ($V = 500$).

Соединение трудно растворимо в воде и хлороформе, несколько легче оно растворимо в метиловом спирте:

100 г CH_3OH растворяют при 25° 0.26 г вещества
100 г $CHCl_3$ » » 25° 0.0063 г » (±0.0006)

Соединение исключительно устойчиво как в твердом состоянии, так и в растворе. В этом отношении оно значительно превосходит хлористое соединение $[Pt2CH_3NCCl_2]$. Между прочим, оно не испытывает никаких заметных изменений от прибавления избытка карбиламина. При добавлении цианистого калия отщепляется карбиламин. Весьма интересно, что это соединение может быть получено взаимодействием избытка иодистого метила с цианоплатинитом серебра:



$$Ag_2[Pt(CN)_4] + 2CH_3I = [Pt2CH_3NC(CN)_2] + 2AgI.$$

Этот процесс, в противоположность вышеописанному гидролитическому отщеплению третичного бутилкарбиламина, заключается в том, что здесь молекула карбиламина синтезируется из группы циана и радикала метила.

Реакция протекает при нагревании исходных реагентов в присутствии эфира, в запаянной трубке до 120—130° в течение 6 ч. Полученный таким образом препарат оказывается совершенно идентичным с вышеописанной диметилкарбиламиндицианоплатиной. Между прочим, при действии на описываемое соединение цианистого калия выделяется свободный метилкарбиламин.

0.1785 г вещества дали 0.1055 г Pt
0.1511 г » » 22 см³ N_2 (18.5°; 764.5 мм)
Найдено, %: Pt 59.10; N 17.17
$Pt2CH_3NC(CN)_2$. Вычислено, %: Pt 59.28; N 17.01
100 г хлороформа растворяют при 25° 0.0071 г вещества (±0.007)

Таким же образом, как и вышеописанное метиловое соединение, можно приготовить соответствующее производное этилкарбиламина $[Pt2C_2H_5NC(CN)_2]$. Оно имеет точно такие же свойства. Поэтому в этом кратком сообщении мы не описываем его более подробно.

КРАТКИЕ ВЫВОДЫ

1. Приготовлено и исследовано соединение цианистой платины $Pt(CN)_2$ с карбиламином.

2. Установлено, что из третичного бутилкарбиламина можно получить два изомерных соединения, из которых первое (α) является мономером и имеет формулу $[Pt2C_4H_9NC(CN)_2]$, другое (β), наоборот, представляет собой димер и является двойным комплексным соединением $[Pt4C_4H_9NC]Pt(CN)_4$.

3. Мономерную α-модификацию можно получить оригинальным путем из соединения $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$, причем в результате гидролитического расщепления из двух молекул карбиламина образуются две группы циана.

4. Для метил- и этилкарбиламина получены пока только мономерные формы $[Pt2CH_3NC(CN)_2]$ и $[Pt2C_2H_5NC(CN)_2]$. Метиловое соединение можно получить также из цианоплатинита серебра и иодистого метила.

5. Мономерная форма $[Pt2Is(CN)_2]$ почти не проводит электрического тока, что согласуется с приписываемой этому соединению формулой.

О ДВУХ РЯДАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ, ОТВЕЧАЮЩИХ КООРДИНАЦИОННОМУ ЧИСЛУ ШЕСТЬ *[1]

(Совместно с В. Лебединским)

Обычно принимают, что комплексные производные двухвалентной платины всегда отвечают координационному числу четыре, тогда как соединения, отвечающие четырехвалентной платине, обычно характеризуются координационным числом шесть. Однако это правило не может рассматриваться как общее. Факты, которые будут предметом настоящего сообщения, позволяют нам прийти к заключению, что производные двухвалентной платины могут принадлежать также к типу $[Pt6A]X_2$.

Некоторое время тому назад Гофман и Бугге [2] описали соединение $(Pt2CH_3CNCl_2)$, которое они получили взаимодействием хлороплатинита калия с ацетонитрилом. Осторожно нагревая это соединение, нам удалось перевести его в изомерную модификацию, которую мы обозначаем через β, сохранив обозначение α для соединения Гофмана и Бугге.

Оба эти изомера α и β обладают способностью присоединять четыре молекулы NH_3 к молекуле первоначального вещества как в водном растворе при температуре кипения, так и при действии безводного аммиака в запаянных трубках. Таким образом, получаются два одинаковых изомера α и β, которые отвечают одной и той же координационной формуле



$$[Pt2CH_3CN4NH_3]Cl_2.$$

Эти вещества совершенно бесцветны и очень легко растворимы в воде; хлор в них целиком ионизирован. Чтобы охарактеризовать эти вещества, мы получили и проанализировали их хлороплатиниты



$$[Pt2CH_3CN4NH_3]PtCl_4$$

и пикраты



$$[Pt2CH_3CN4NH_3](C_6H_2N_3O_7)_2.$$

Мы измерили также их молекулярную электропроводность. На основании полученных результатов мы пришли к выводу, что следует признать возможным существование комплексного катиона



$$[Pt2CH_3CN4NH_3]^{++}.$$

---

* Sur deux séries de complexes dérivés du platine bivalent et correspondant à l'indice de coordination 6. — Compt. rend, 1915, 161, 563. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр., т. I. М., 1954, с. 467. — *Прим. ред.*).

[1] См. комментарии, с. 451 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] Ber., 1907, 40, 1772.

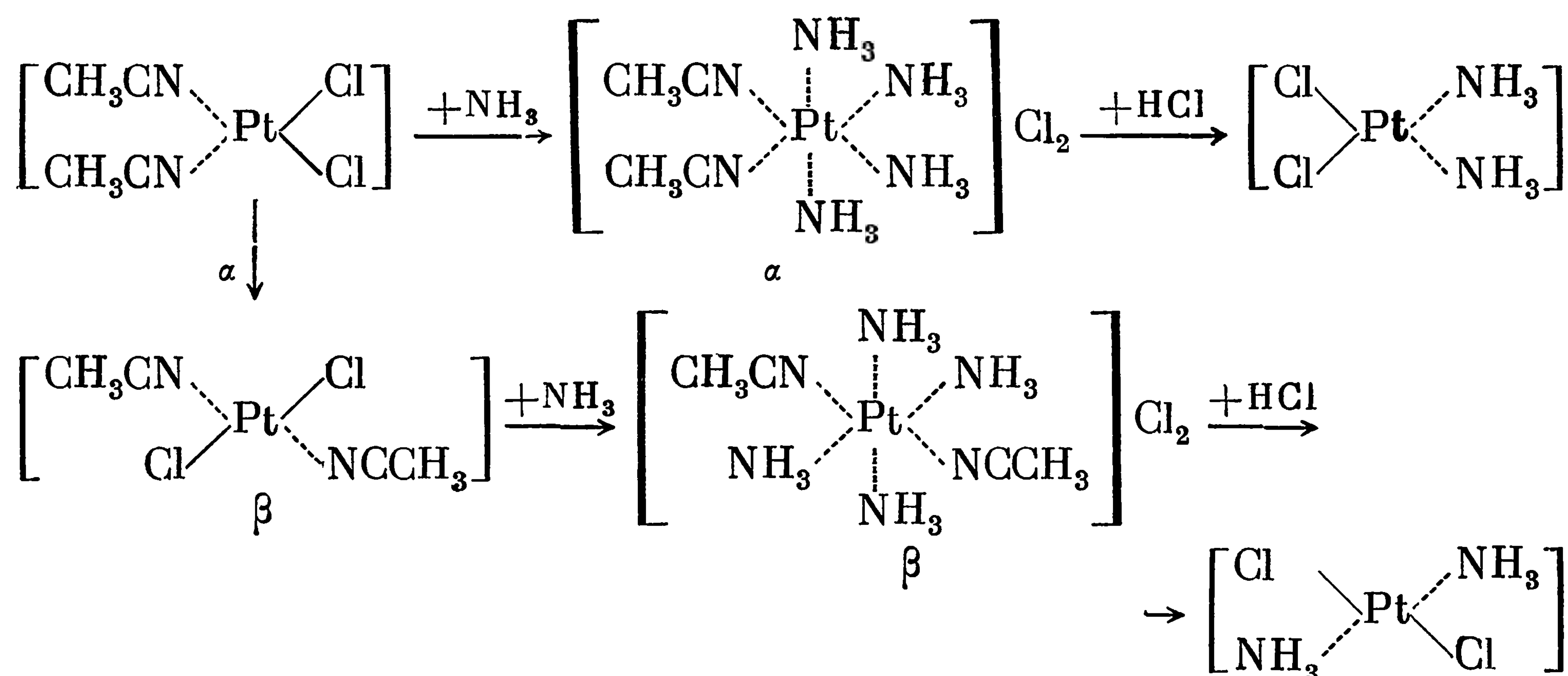
Нужно отметить, что аммиак достаточно прочно связан в молекулах обоих хлоридов



$$[Pt2CH_3CN4NH_3]Cl_2,$$

так как он не титруется минеральными кислотами на холоду, и только при кипячении с соляной кислотой комплексная молекула разлагается, причем две молекулы аммиака и две молекулы ацетонитрила удаляются одновременно.

Исходя из хлорида α, при этих условиях получают хлорид Пейроне, а исходя из β-изомера, — соль II основания Рейзе. Эти реакции позволяют нам установить достаточно наглядно стереохимическую конфигурацию хлорида α, описанного Гофманом и Бугге, ее изомера β, а также двух аммиачных производных, которые могут быть получены из этих веществ при действии аммиака.



Изучение этих интересных соединений продолжается в нашей лаборатории.

ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ В ПРИЛОЖЕНИИ К МИНЕРАЛЬНОМУ АНАЛИЗУ *

Отдельные органические соединения, как известно, давно уже стали находить себе применение в минеральном анализе. Достаточно напомнить употребление крахмала в качестве реактива на иод, таннина — на окисное железо, винной кислоты — на калий, бруцина и дифениламина — на азотную кислоту. Большую давность имеет также употребление некоторых органических красок в качестве индикаторов при объемном анализе, а равно и пользование такими органическими растворителями, как спирт, хлороформ, сероуглерод и др.

Но до сравнительно недавнего времени число случаев такого применения органических веществ для целей анализа все же оставалось крайне ограниченным. Между тем не подлежит сомнению, что именно среди органических соединений, при их огромном числе и разнообразии свойств, следует искать наиболее чувствительные реагенты, способные обострить и довести до максимума даже самые тонкие и незначительные различия между родственными элементами и их соединениями.[1]

Не подлежит сомнению, что до сих пор лишь малая часть фактического материала, заключающегося в химии углеродистых соединений, нашла себе применение к анализу, а потому можно только приветствовать тенденцию к широкому и возможно всестороннему использованию этого материала, которая все резче и резче обозначается за последние годы. Об этом новом течении в аналитической химии и о его жизнеспособности до некоторой степени может свидетельствовать длинный список органических реагентов, нашедших себе применение к минеральному анализу в течение последних десятилетий. Сюда относится, например, нитрон (дифенилендианилодигидротриазол), предложенный Бушем [2] для открытия азотной кислоты и для количественного ее определения; фуксиносернистая

---

* Сборник, посвященный Клименту Аркадьевичу Тимирязеву его учениками. М., 1916, с. 231—240.

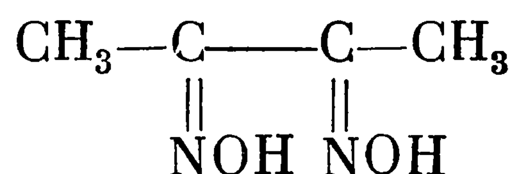
[1] То же самое следует сказать о соединениях комплексных, которые по своему характеру, а нередко (при наличности органического компонента) и по составу столь близки к органическим. Применение отдельных комплексных соединений к анализу так же старо, как применение соединений органических. Замечательно, что среди давно вошедших во всеобщее употребление аналитических реакций большинство самых чувствительных связано с применением комплексных соединений в качестве реагентов или с образованием таковых при реакции. Сюда относятся, например, применение желтой и красной соли для распознавания железа и меди, аммиака — в качестве реактива на медь, роданистых солей — на окисное железо и на кобальт (проба Фогеля), нитропруссидных солей — на серу (S^{--}) и пр. Многие характерные реакции, основанные на употреблении органических соединений, в свою очередь, связаны с образованием комплексов (см. ниже).

[2] Ber., 38, 861 (1905); 39, 1401 (1906).

кислота, представляющая чувствительный реактив на бром;[3] диоксивинная кислота, позволяющая открывать и количественно определять натрий;[4] бензидин и толидин,[5] предложенные для количественного определения и отделения кислот серной, вольфрамовой, фосфорной и др.; нитрозонафтол,[6] позволяющий количественно осаждать кобальт в присутствии никеля; дициандиамидин — реактив на никель;[7] 1,2-диаминоантрахинон-3-сульфоновая кислота — чувствительный реактив на соли окиси меди;[8] ксантогеновокалиевая соль, предложенная для определения меди[9] объемным путем; нитрозофенилгидроксиламин (купферрон), позволяющий быстро и удобно отделять железо от меди и никеля[10] и титан от алюминия;[11] салициловая кислота — реактив на окисное железо, пригодный для колориметрического определения последнего; гематоксилин[12] и дифенилкарбазид[13] — реактивы на медь; глицерин — на марганец;[14] диалкилтиокарбаминовые соли — на железо и медь;[15] диоксималеиновая кислота — на титан;[16] дитиощавелевая кислота — на никель и на палладий[17] и многие другие. Кроме того, необходимо еще упомянуть о большом числе различных вновь предложенных индикаторов (главным образом для алкалиметрии и ацидиметрии).

В настоящей заметке я предлагаю ближе остановиться на применении двух органических соединений, из которых одно, д и м е т и л г л и о к с и м, было уже введено мною в аналитическую практику несколько лет тому назад и теперь предлагается в качестве реагента на ж е л е з о, другое — т р е т и ч н ы й б у т и л к а р б и л а м и н вводится впервые как реагент на п л а т и н у.

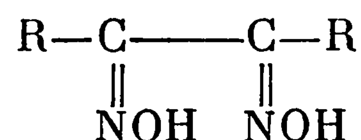
Диметилглиоксим



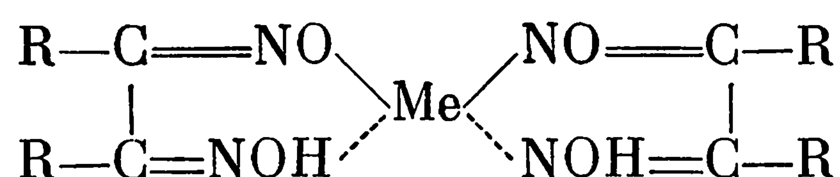
---

[3] D e n i g é r G., Compt. rend., 1912, **155**, 721.
[4] F e n t o n H. J. H. J. Chem. Soc., 1898, **73**, 167. Ср.: J. Chem. Soc., 1898, **67**, 48.
[5] M ü l l e r W., Ber., 1902, 35, 1587; K n o r r e G., Ber., 1905, **38**, 783 и др.
[6] И л ь и н с к и й и К н о р р е [I l i n s k i M., K n o r r e G.], Ber., 1885, **18**, 699.
[7] G r o s s m a n n H., Ber., 39, 3356 (1906).
[8] U h l e n h u t h R., Chem. Z., 1910, **34**, 887.
[9] O d d o B., Atti R. Accad. Lincei, 1903 [5], **12**, 1, 435.
[10] B a u d i s c h O., Chem. Z., 1909, **33**, 1298.
[11] B e l l u c c i I., G r a s s i L., Chem. Zbl., 1913, **11**, 716.
[12] B r a d l e y H., Amer. J. Soc., 1906 [IV], **22**, 326.
[13] C a z e n e u v e P., Compt. rend., 1900, **130**, 1561.
[14] T a r u g i N., Gazz. Chim. ital., 1906, **36**, I, 332.
[15] D e l e p i n e M., Bull. Soc. Chim., 1908 [IV], **3**, 652.
[16] F e n t o n H. J. H., J. Chem. Soc., 1908, **93**, 1064.
[17] J o n e s H. O., R o b i n s o n, J. Chem. Soc., 1912, **101**,932.

Аналитическое применение диметилглиоксима основано на способности его, присущей в равной мере и другим 1,2 (или α)-диоксимам



образовать с солями целого ряда тяжелых металлов VIII группы периодической системы характерные, по большей части весьма устойчивые комплексные соединения, относящиеся к категории внутренних комплексных солей и получившие название д и о к с и м и н о в. Соединения эти характеризуются присутствием своеобразной атомной группировки



в которой оксимидные группы частью обменивают свой водород на металл и функционируют как кислотные остатки, частью играют роль, аналогичную роли аммиака в металлоаммиачных соединениях.

В аналитическом отношении представляют интерес диоксимины н и к е л я, п а л л а д и я, п л а т и н ы, к о б а л ь т а и ж е л е з а.

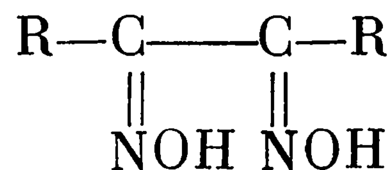
Диметилглиоксим, который из всех α-диоксимов наиболее пригоден для аналитических целей, дает с солями этих металлов следующие реакции [18] (см. таблицу).

Из приведенного сопоставления видно, что все только что перечисленные металлы могут быть характеризованы посредством диметилглиоксима, но особенно чувствительна реакция с никелем, на что мною и было обращено внимание еще в 1905 г.[19] Предел ее чувствительности лежит при содержании 1 ч. Ni в 1 000 000—1 500 000 ч. воды.

Диметилглиоксим может служить и для открытия Ni в присутствии Co (0.1 мг никеля в присутствии более чем 5000-кратного количества Co),[20] Fe и многих других металлов, а также для воспроизведения микрохимической реакции на Ni.[21]

---

[18] В дальнейшем молекулу диоксима



я буду для сокращения изображать символом DH_2, причем особо отмечаются водороды оксимидных групп (NOH). Py = пиридин.

[19] Ч у г а е в Л. А., ЖРФХО, 1905, **37**, 243; Ber., 1905, 38, 2520.

[20] Для воспроизведения реакции к испытуемому раствору прибавляют избыток аммиака и встряхивают в течение нескольких минут (для превращения двухвалентного Co в трехвалентный), затем добавляют некоторый избыток диметилглиоксима, нагревают до кипения и по охлаждении отфильтровывают. Осадок, промытый на фильтре водой, при наличности Ni окрашен в красный или розовый цвет. Отделение Ni от Co может быть таким образом осуществлено количественно.

[21] Ср., например: E m i c h F. Lehrbuch der Mikrochemie. Wiesbaden, 1911, S. 97.

Название металла	Соединения, дающие реакции	Условия реакции	С диметилглиоксимом получается
Никель Ni	Соли двухвалентного никеля NiX_2	Нейтральная или слабощелочная среда, особенно в присутствии аммиака	Ярко-красный кристаллический осадок (иглы), летучий без разложения под уменьшенным давлением, $Ni(D_2H_2)$
Палладий Pd	Соли двухвалентного палладия, еще лучше хлоропалладиты, например $K_2[PdCl_4]$	В присутствии уксуснокислого аммония и уксусной кислоты при нагревании с последующим охлаждением	Ярко-желтый кристаллический осадок, состоящий из длинных игл $Pd(D_2H_2)$; улетучивается, как Ni-соединение
Платина Pt	Хлороплатиниты, например $K_2[PtCl_4]$	Как для Pd, но осадок появляется лишь спустя некоторое время	Сине-зеленый кристаллической осадок $Pt(D_2H_2)$. Остальные свойства, как для Pd- и Ni-соединений
Кобальт Co	Соли закиси кобальта CoX_2	Встряхивание с воздухом в присутствии избытка аммиака, затем прибавление $(NH_4)_2S$	В первую стадию реакции получается желто-бурый раствор, содержащий, между прочим, соединения типа $[CoD_2H_22NH_3]X$ От прибавления сернистого аммония — красно-фиолетовое окрашивание
Железо Fe	Соли закиси железа FeX_2	В присутствии аммиака, пиридина и пр.	Ярко-красное окрашивание, обусловливаемое образованием соединений ряда $FeD_2H_2 \cdot nA$, где $A = NH_3$, Py и т. д.

Наконец, на употреблении того же реактива основано количественное (весовое) определение никеля, отличающееся большой точностью и быстротой.[22]

[22] Приводим описание метода в той форме, в которой он употребляется в нашей лаборатории. К раствору, содержащему никель, нагретому до кипения, прибавляется такое количество аммиака, чтобы запах его был резко заметен, и избыток 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима, после чего энергично перемешивают и оставляют жидкость на холоду в течение около 2 ч. (Рекомендуется вести анализ в разбавленном растворе и при избытке NH_3, который не вредит. После прибавления диоксима следует убедиться в том, что жидкость сильно пахнет аммиаком, и в противном случае добавить этого последнего. Недостаток NH_3 сильно замедляет последующее отфильтровывание осадка).

В последнее время был предложен совершенно аналогичный способ для определения палладия и для отделения его от других металлов платиновой группы (кроме платины).

Не останавливаясь подробнее на всех этих методах, так как они уже описаны в литературе,[23] перехожу теперь к применению диметилглиоксима в качестве реагента на ж е л е з о. Разработка сюда относящейся методики произведена совместно с моим сотрудником, оставленным при университете Б. П. О р е л к и н ы м.

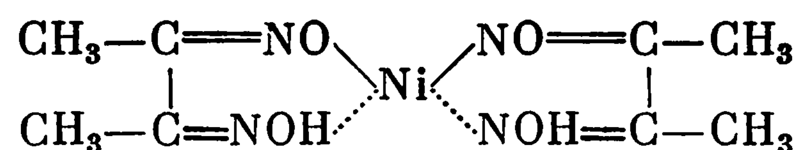
Реакция с диметилглиоксимом и аммиаком на соли железа получается в том лишь случае, если последние отвечают ряду закиси. Наоборот, железо в трехвалентном состоянии, по-видимому, совершенно лишено способности образовать типичные диоксимины. Поэтому если железо присутствует в виде соли окиси, то его следует предварительно восстановить. Но присутствие восстановителя необходимо и в том случае, когда железо находится в закисной форме, особенно если речь идет о разбавленных растворах, так как в противном случае при доступе воздуха легко могло бы произойти окисление и переход Fe^{++} в Fe^{+++}.

Подходящий восстановитель, нисколько не мешающий реакции, удалось найти в гидразине N_2H_4. Для воспроизведения реакции к раствору, в котором предполагается присутствие железа (в форме соли, образующей Fe^{++}- или Fe^{+++}-ионы), прибавляется небольшое количество сернокислого гидразина, спиртовый раствор диметилглиоксима и аммиак в избытке. Раствор нагревают до кипения и затем охлаждают.

Слабое, но еще явственно заметное розовое окрашивание жидкости наступает уже при содержании 1 ч. железа в 100 000 000 ч. воды. Таким образом, мы имеем здесь самую чувствительную из числа цветных реакций на железо, в чем мы могли убедиться путем непосредственных сравнительных опытов.

Присутствие щелочных металлов, а также магния (в 100-кратном против железа количестве) не вредит реакции, но присутствие Al и Zn сильно понижает ее чувствительность.

Образовавшийся ярко-красный осадок соединения



отфильтровывается на взвешенный фильтр (бумага Шлейхера и Шелля № 575), вложенный в тигель Гуча или Нейбауэра. До опыта тигель с фильтром сушат до постоянного веса при 120° и затем сохраняют в эксикаторе. Отфильтрованный (обычным путем с помощью насоса) осадок промывается кипящей водой и сушится при 120° до постоянного веса и по охлаждении в эксикаторе взвешивается. Сушение до постоянного веса каждый раз требует от $^1/_2$ до $^3/_4$ ч времени.

[23] Ч у г а е в Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906. (См. с. 7 наст. изд. — *Прим. ред.*); Ber., 1905, 38, 2520; Compt. rend., 1907, 145, 679; K r a u t K., Z. angew. Chem., 1906, 19, 1793; B r u n k O., Z. angew. Chem., 1907, 20, 834; A r m i t H. W., H a r d e n, Proc. Roy. Soc., 1906, 77, B., 422; W u n d e r M., T h ü r i n g e r V., Z. analyt. Chem., 1912 и 1913 гг. [1912, 51, 740; 1913, 52, 101, 660, 737].

Для количественного колориметрического определения железа опыт ведут совершенно таким же образом, как только что описано, но с соблюдением строго определенных условий относительно количества реагентов, продолжительности нагревания и пр.

Удобно работать с объемом испытуемого раствора, равным 100 см^3. Гидразинсульфат берется в количестве 1 г. По прилитии 5 см^3 насыщенного при комнатной температуре диметилглиоксима раствор нагревают до кипения, прибавляют 10 см^3 25%-ного аммиака, продолжают кипятить в течение 30 с и затем быстро охлаждают током воды из водопровода. Одновременно таким же образом при возможном соблюдении тех же условий обрабатывается 100 см^3 раствора, в котором содержание железа заранее известно. Оба раствора, испытуемый и контрольный, доводятся при комнатной температуре до определенного объема, например до 125 см^3, без промедления переносятся в колориметр, в котором и производится сравнение интенсивности их окраски.

Описанный способ позволяет определять абсолютные количества железа в несколько десятых долей миллиграмма (0.2—1 мг) с точностью до 0.5%. В присутствии 100-кратного количества магния ошибка метода несколько больше и может доходить до 1%.

Новая чувствительная реакция на платину

Карбиламины, или изонитрилы, образуют с комплексными солями двухвалентной платины $M_2[PtX_4]$, например с хлороплатинитами $K_2[PtCl_4]$, три ряда соединений,[24] в которых карбиламин играет ту же роль, что NH_3 в платиновоаммиачных комплексах:



$$\underset{\text{I}}{[Pt2RNCX_2]},\quad \underset{\text{II}}{[Pt4RNC]X_2},\quad \underset{\text{III}}{[Pt4RNC]PtX_4}.$$

Соединения, принадлежащие к I типу, являются аналогами солей Пейроне и II основания Рейзе $[Pt2NH_3X_2]$, соединения II типа аналогичны солям I основания Рейзе $[Pt4NH_3]X_2$, а соединения III типа — зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtCl_4$.

При встряхивании растворимых хлороплатинитов, например K_2PtCl_4 или $(NH_4)_2PtCl_4$, с карбиламинами в присутствии воды образуются соединения, отвечающие типу III:



$$2K_2PtCl_4 + 4RNC = [Pt4RNC]PtCl_4 + 4KCl.$$

При действии избытка карбиламина соединения эти переходят в раствор, образуя соединения типа II:

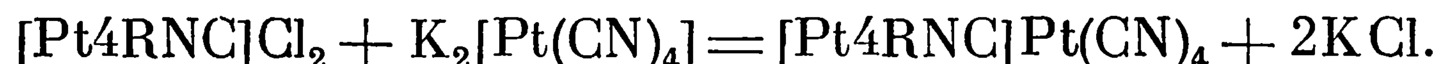


$$[Pt4RNC]PtCl_4 + 4RNC = 2[Pt4RNC]Cl_2.$$

---

[24] Чугаев Л. А., Теару П. Я., Ber., 1914, 47, 568 (статья 11 наст. изд. — *Прим. ред.*) и два сообщения в ЖРФХО за текущий год. (См. с. 262 наст. изд. — *Прим. ред.*).

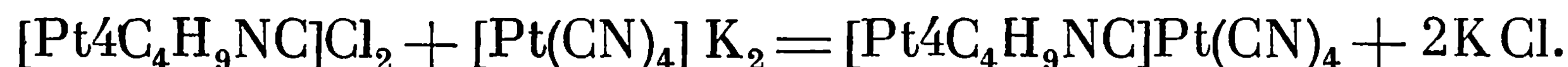
Путем взаимодействия этих последних с растворимыми комплексными солями типа $[PtX_4]Me_2$ можно вновь вернуться к двухкомплексным солям типа III, например:



$$[Pt4RNC]Cl_2 + K_2[Pt(CN)_4] = [Pt4RNC]Pt(CN)_4 + 2KCl.$$

На этих превращениях и основывается предлагаемый новый способ открытия малых количеств платины. Для получения нужного реактива сначала, исходя из третичнобутилового карбиламина $(CH_3)_3CNC$, приготовляется по-предыдущему хлороплатинит $[Pt4C_4H_9NC]PtCl_4$ (кристаллический порошок красного цвета, очень мало растворимый в воде), а из него путем обработки некоторым избытком C_4H_9NC (для опыта достаточно взять 0.005—0.012 г $[Pt4C_4H_9NC]PtCl_4$) — водный раствор хлорида $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$. Последнюю реакцию необходимо вести при охлаждении льдом и самый реактив (приготовленный непосредственно перед употреблением) хранить в ледяной воде. В противном случае крайне мало устойчивый комплексный хлорид $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$ разлагается в самый короткий промежуток времени.[25]

Для того чтобы с помощью этого реагента открыть платину, последняя должна присутствовать в виде растворимой комплексной цианистой соли $M_2[Pt(CN)_4]$ (цианоплатинита). Прибавление раствора $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$ к раствору цианоплатинита вызывает образование осадка, окрашенного в ярко-малиновый цвет и флуоресцирующего прекрасным зеленым цветом. Реакция сводится к образованию двухкомплексного цианоплатинита $[Pt4C_4H_9NC]Pt(CN)_4$ и выражается следующим равенством:



$$[Pt4C_4H_9NC]Cl_2 + [Pt(CN)_4]K_2 = [Pt4C_4H_9NC]Pt(CN)_4 + 2KCl.$$

Если раствор цианоплатинита взять очень разбавленный, то осадок остается взвешенным в жидкости. Чувствительность реакции такова, что позволяет открыть платину в растворе, содержащем 1 вес. ч. ее в 200 000 ч. воды.

Если платина имеется в виде хлороплатината Me_2PtCl_6, то последний переводят в цианоплатинит посредством кратковременного нагревания с цианистым калием. Избыток последнего необходимо разрушить, так как он вредит реакции.

---

[25] Разложение это тесно связано с третичной природой радикала C_4H_9 и обусловливается легкой омыляемостью, свойственной его производным. При хранении водного раствора хлорида $[Pt4C_4H_9NC]Cl_2$, еще легче — при нагревании, происходит следующая реакция:



$$[Pt4C_4H_9NC]Cl_2 + 2H_2O = [Pt2C_4H_9NC(CN)_2] + 2C_4H_9OH + 2HCl.$$

1916 **15**

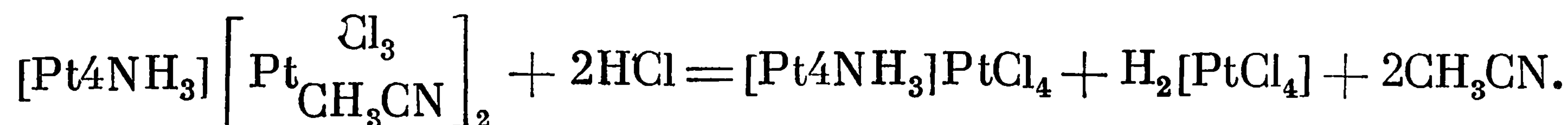
О НОВОМ РЯДЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ, АНАЛОГИЧНЫХ СОЛЯМ КОССА *

(Совместно с В. Лебединским)

Лет десять тому назад Рамберг,[1] а также Гофман и Бугге [2] показали, что растворимые хлороплатиниты (например, K_2PtCl_4) образуют с органическими нитрилами (RCN) соединения, отвечающие общей формуле $[Pt2RCNCl_2]$. Никакого другого продукта при этой реакции ими обнаружено не было.

Предприняв изучение этих веществ, которые интересовали нас с различных точек зрения, мы имели возможность показать, что наряду с двуацетонитрильным соединением, получающимся в результате действия ацетонитрила на хлороплатинит калия, в маточном растворе, кроме избытка K_2PtCl_4, содержится другое вещество, тоже легко растворимое в воде. Так же как и хлороплатинит, это вещество осаждается хлоридом I основания Рейзе. Обрабатывая образующийся при этом коричневый осадок горячей водой, к которой прибавлено несколько капель соляной кислоты, получают желтоватый раствор; последний может быть отделен от соли Магнуса, остающейся нерастворимой. Из фильтрата при охлаждении выделяется кристаллический осадок оранжевого цвета, состоящий из квадратных пластинок, напоминающих двойную соль Косса $[Pt4NH_3]\left[Pt^{NH_3}_{Cl_3}\right]_2$.

Полученные аналитические данные, равно как и химические реакции, подтверждают предположение, которое напрашивается само собою, а именно, что мы здесь имеем комплексную соль, аналогичную соли Косса $[Pt4NH_3]\left[Pt^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]_2$ и отвечающую кислоте $H\left[Pt^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]$. Будучи нагрето с избытком соляной кислоты, оранжевое вещество тотчас же образует осадок темно-розового цвета, который со временем переходит в зеленый. Это вещество обладает составом и реакциями, хорошо известными для зеленой соли Магнуса; розовый осадок представляет собою другую модификацию этой соли, описанную Иергенсеном. Эта реакция может быть представлена следующим образом:



$$[Pt4NH_3]\left[Pt^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]_2 + 2HCl = [Pt4NH_3]PtCl_4 + H_2[PtCl_4] + 2CH_3CN.$$

---

* Sur une série nouvelle de composés platiniques analogues aux sels de Cossa. — Compt. rend., 1916, 162, 43. (Печатается по русскому переводу: Чугаев Л. А. Избр. тр. Т. I. М., 1954, 471. — *Прим. ред.*).

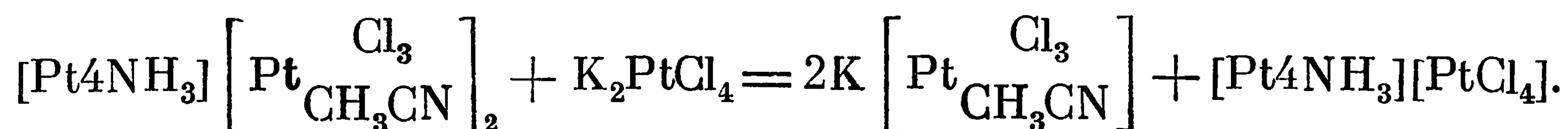
[1] Ramberg L., Ber., 1907, 40, 2578.

[2] Hofmann K., Bugge G., Ber., 1907, 40, 1772.

Образовавшийся ацетонитрил, само собою разумеется, гидролизуется далее в уксусную кислоту и аммиак. Следует отметить, что, согласно вышеприведенному уравнению, ион $[PtCl_4]^{--}$ должен образоваться в двойном количестве по сравнению с присутствующим ионом $[Pt4NH_3]^{++}$. В связи с этим половина кислоты $H_2[PtCl_4]$ должна остаться в свободном состоянии, что и подтверждается на опыте.

Действительно, раствор, отделенный фильтрованием от соли Магнуса, дает снова осадок той же соли при прибавлении хлорида I основания Рейзе. Кроме того, при одном из количественных опытов мы получили вес зеленой соли, очень близкий к теоретическому.

Чтобы получить растворимые соли, соответствующие кислоте $H[PtCH_3CNCl_3]$, обрабатывают двойную соль $[Pt4NH_3]\left[Pt{}^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]_2$ соответствующим количеством хлороплатинита в водном растворе, подкисленном несколькими каплями HCl, при температуре водяной бани. Прибавление соляной кислоты необходимо для того, чтобы избежать гидролиза. С хлороплатинитом калия реакция идет согласно следующему уравнению:



$$[Pt4NH_3]\left[Pt{}^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]_2 + K_2PtCl_4 = 2K\left[Pt{}^{Cl_3}_{CH_3CN}\right] + [Pt4NH_3][PtCl_4].$$

Калиевая соль $K\left[Pt{}^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]$, которую мы могли до сих пор получать только в водном растворе, снова дает двойную соль $[Pt4NH_3]\left[Pt{}^{Cl_3}_{CH_3CN}\right]_2$ при прибавлении хлорида I основания Рейзе; будучи нагрета с соляной кислотой, калиевая соль разлагается с образованием хлороплатинита калия; при действии ацетонитрила в нейтральном растворе она дает соль Гофмана и Бугге.

Из всего сказанного следует, что ацетонитрил по отношению к растворимым хлороплатинитам ведет себя совершенно аналогично аммиаку и органическим аминам.

1919 **16**

О НОВОМ СПОСОБЕ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ И ЕЕ АНАЛОГОВ *

Известно, что некоторые элементарные атомы и некоторые атомные группировки обладают резко выраженным стремлением вступать в непосредственную связь с центральным атомом металла комплексной молекулы, или, по выражению А. Вернера, они обладают стремлением оставаться в первой координационной сфере центрального атома. Это, например, справедливо для атома иода, NO_2- и C_2O_4-групп при взаимодействии их с комплексными соединениями, которые образуют кобальт, платина и ряд тяжелых металлов с аммиаком, аминами, органическими сульфидами и другими веществами более или менее основного характера.

П. Клеве [1] впервые воспользовался этим замечательным свойством для получения платиновых соединений общей формулы $[Pt2aI_2]$, аналогичных хлориду II основания Рейзе $[Pt2NH_3Cl_2]$, исходя из солей, относящихся к высшему типу $[Pt4a]X_2$, и иодистого калия:



$$[Pt4a]X_2 + 2KI = [Pt2aI_2] + 2a + 2KX.$$

Пользуясь аналогичным методом, мне недавно удалось совместно с В. В. Лебединским приготовить новое соединение родия $[Rh3aX_3]$, относящееся к типу неэлектролитов, представители которых были до настоящего времени неизвестны. Вещество, о котором идет речь, приготовляется достаточно легко действием оксалата калия на дихлоротетрапиридинродихлорид $[Rh4PyCl_2]Cl$, полученный впервые покойным датским ученым С. Иергенсеном.[2] Реакция заканчивается в несколько мгновений при кипячении водного раствора; при этом образуется обильный светло-желтый осадок, состоящий из микроскопических иголочек, очень мало растворимых в воде и спирте. Состав этого вещества соответствует формуле $RhCl(C_2O_4)3Py$. Его образование сопровождается выделением пиридина:



$$[Rh4PyCl_2]Cl + K_2C_2O_4 = RhCl(C_2O_4)3Py + Py + 2KCl.$$

В новом соединении как хлор, так и оксалатогруппа полностью маскированы. Это соединение $[Rh3PyCl(C_2O_4)]$ является неэлектролитом, в котором оксалатогруппа занимает, как обычно, два координационных места.

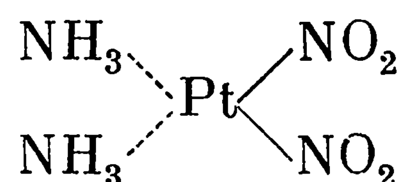
---

* Sur un nouveau procédé de préparation de certains composés complexes du platine et de ses analogues. — Bull. soc. chim., 1919 [4] 25, 234. (Печатается по русскому переводу: Ч у г а е в Л. А. Избр. тр. Т. I. М., 1954, с. 473. — *Прим. ред.*).

[1] On ammoniacal platinum bases. Stockholm, 1872.

[2] J ö r g e n s e n S. M., J. prakt. Chem., 1883 [2], **27**, 478.

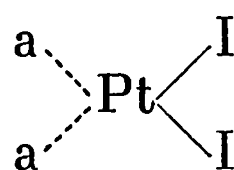
Дополнительные исследования, проведенные в моей лаборатории, показали, что можно воспользоваться тем же основным принципом для разработки другого очень удобного метода приготовления комплексных соединений, особенно когда речь идет о соединениях, принадлежащих к низшему типу. Этот метод основывается на установленном некоторое время тому назад мною и моими учениками факте, что в реакциях, протекающих между растворимыми платонитритами и иодоплатинитами, с одной стороны, аммиаком и органическими аминами — с другой, первые молекулы аммиака или амина связываются значительно быстрей, чем последующие молекулы. Так, например, мною совместно с С. Кильтыновичем [3] наблюдалось, что платонитрит $[Pt(NO_2)_4]Me_2$ образует с аммиаком и аминами соединения, аналогичные хлориду Пейроне и имеющие *цис*-конфигурацию, например



Нагревая аммиачное производное $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$ с аммиаком, можно ввести еще одну молекулу аммиака с образованием соли $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$, относящейся к так называемой серии солей Клеве, и только лишь при продолжительном кипячении с большим избытком аммиака можно ввести четвертую молекулу аммиака и получить нитрит I основания Рейзе $[Pt4NH_3](NO_2)_2$.

Благодаря этой разнице в скорости реакция может быть остановлена на любой желаемой стадии, и продукт, получаемый таким образом, всегда достаточно чист. Напротив, при действии аммиака на растворимые хлороплатиниты образуется смесь различных комплексных соединений, как например, хлорида Пейроне, зеленой соли Магнуса, хлорида I основания Рейзе, солей Косса, Клеве и т. д.

Недавно Н. К. Пшеницын и я применили ту же самую реакцию для приготовления аналогичных соединений иода $[Pt2aI_2]$, принадлежащих к серии *цис*

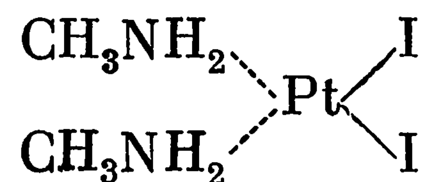


Для получения аммиачного производного $[Pt2NH_3I_2]$ был приготовлен раствор иодоплатинита нагреванием водного раствора K_2PtCl_4 с иодистым калием, затем добавлен аммиак и смесь нагрета до кипения. Почти черный раствор скоро посветлел, и одновременно выделился обильный кристаллический осадок коричнево-желтого цвета. Полученное соединение оказалось почти чистым. Его строение было проверено путем переведения в хлорид Пейроне действием хлористого серебра.

---

[3] J. Chem. Soc, 1916, **109**, 1286. (См. статью 18 (V) наст. изд. — *Прим. ред.*).

Заменив в вышеприведенной реакции аммиак на метиламин, мы получили совершенно аналогичным образом *цис*-соединение:



Между тем соответствующий хлорид не мог быть получен[4] путем действия метиламина на хлороплатинит калия; единственным продуктом этой реакции была зеленая соль $[Pt(CH_3NH_2)_4]PtCl_4$, аналогичная соли Магнуса.

Тот же самый метод может также быть использован для приготовления некоторых комплексных соединений родия, отвечающих низшим типам, мало известным до настоящего времени. Именно таким способом я вместе с В. В. Лебединским смог приготовить соединение родия $[Rh3NH_3I_3]$, относящееся к типу неэлектролитов. С этой целью нагревают иодид родия RhI_3 с избытком водного раствора аммиака, причем реакции благоприятствует присутствие в растворе иодида калия.

Таким образом получают микроскопические призмы коричневато-красного цвета, очень мало растворимые в воде даже при кипячении. Однако их можно перекристаллизовать из очень большого количества горячей воды. В этом соединении иод, так же как и аммиак, находится в совершенно скрытом состоянии.

По этому случаю напомним, что действие аммиака на хлорородиаты щелочных металлов, такие как $K_3[RhCl_6]$, не останавливается на образовании комплекса $[Rh3NH_3Cl_3]$, который до сих пор даже не может быть получен.[5] При этой реакции образуется только пурпуреосоль $[Rh5NH_3Cl]Cl_2$.

Изучение реакций и комплексных соединений, описанных в настоящей статье, продолжается в моей лаборатории.[6]

---

[4] Jörgensen S. M., J. prakt. Chem., 1886 [2], 33, 480.

[5] В 1935 г. В. В. Лебединский впервые синтезировал это соединение (Изв. Ин-та по изуч. платины, 1935, 12, 67). — *Прим. ред.*

[6] В дальнейшем статей, посвященных этому вопросу, Л. А. Чугаевым опубликовано не было. — *Прим. ред.*

О НАЗНАЧЕНИИ И ЗАДАЧАХ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ * [1]

Приступая к печатанию «Известий Института по изучению платины и других благородных металлов», я считаю необходимым в самом начале сказать несколько слов о назначении этого Института и о задачах, которыми должны определяться рамки и направление его деятельности.

Общеизвестно, что в России добывается более 90% (по некоторым данным 93, по другим даже 95%) всего того количества платины и ее спутников:[2] иридия, родия, палладия, осмия и рутения, которое ежегодно поступает на мировой рынок.

Таков основной и, как кажется, сам по себе уже достаточно веский мотив, заставляющий и даже обязывающий русских ученых уделить особое внимание изучению этого нашего исконного естественного богатства. Но такая обязанность лежит не только на русских ученых, но и на русском правительстве: к этому выводу неминуемо приводит нас та огромная ценность и те непрерывно расширяющиеся области промышленного применения, которые выпадают на долю металлов платиновой

---

* Изв. Ин-та по изуч. платины, 1920, вып. 1, 1; ЖРФХО, 1919, 51, вып. 3—6, 183.

[1] См. комментарии, с. 451 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] Точная статистика платины, ежегодно добываемой в мире, невозможна, так как значительная часть ее, но притом неопределенная часть, ускользает от официозной регистрации. Можно считать приблизительно размеры ежегодной добычи за последние годы до войны от 7 до 8 т, при расчете на 83%-ную платину, что отвечало бы примерной стоимости в 40—45 млн. руб. Содержание спутников платины в руде (в сырой или шлиховой платине) составляет в среднем около 5—6%.

О колебаниях цен на платину по годам даст некоторое понятие следующая табличка:

	Стоимость 1 пуда 83%-ной руды в руб.
1843 г.	2880
1863 г.	3510
1883 г.	4703
1893 г.	7055
1903 г.	14170
1905 г.	17435
1909 г.	19794
1910 г.	23400
1911 г.	36365
1912 г.	37939
1913 г.	36941
1914, первая половина года	36864
1915 г.	67305 (реквиз.)

См., например: Анерт. Платина. Пг., 1917; Moliné, Diets. Industrie des métaux précieux. Paris, 1912.

группы. Небольшая историческая справка обнаружит это со всей наглядностью.

Платина впервые сделалась предметом внимания и исследования начиная с середины 18 в., после того как образчики ее были доставлены в Европу из Перу (Чоко) и из Новой Мексики (Санта-Фэ).

В то время платина не представляла еще никакой реальной ценности, о чем свидетельствует следующий исторический факт. В 1735 г. испанское правительство, опасаясь, как бы новым металлом не стали пользоваться для фальсификации золота (отделять последний от сплавленной с ним платины в то время еще не умели), издало странно звучащий в настоящее время закон, предписывающий обязательное уничтожение запасов сырой платины. Правительственные чиновники на монетных дворах в Санта-Фэ и в Папаяне обязывались сохранять всю платину, остававшуюся в качестве побочного продукта при очистке золотого песка (главным образом по способу амальгамации), и по мере накопления периодически при свидетелях бросать ее в близлежащие реки Боготу и Кауку.

Этот закон, правда, был отменен почти полстолетия спустя (1778 г.), но тогда испанское правительство стало скупать платину по баснословно дешевой цене с тем, чтобы самому на свой страх и риск «фальсифицировать» с помощью ее золотую монету.

Исследование сырой платины, сделанное европейскими химиками и техниками, скоро привело к разработке приемов ее очистки и превращения в ковкое состояние. (Такими приемами, впрочем, по свидетельству путешественников, владели еще раньше туземцы Перу и Новой Мексики).

Вместе с тем было найдено и первое важное применение платины — для изготовления химической посуды. Де Лиль предложил осаждать раствор сырой платины в царской водке нашатырем, прокаливать осадок хлороплатината и придавать металлу более компактную консистенцию, сильно сдавливая его при возможно высокой температуре. Этот способ был впоследствии значительно изменен и усовершенствован Шабанно, Волластоном и др. Гиттон, де Морво, Ашард и особенно Жанетти разработали другой прием, основанный на сплавлении сырой платины с мышьяком в присутствии извести или щелочей, после чего мышьяк выжигался сильным прокаливанием. Ашард (из Берлина)в 1784 г. приготовил первый платиновый тигель, а незадолго до того барон Саккинген приготовил платиновую проволоку и пластинку.

Но особенной виртуозности в деле изготовления посуды и других предметов из платины достиг искусный золотых дел мастер Жанетти в Париже. Интересный отчет о его способе был представлен Бертолле и Паллетье в «Бюро консультаций» в 1792 г. — в самый разгар французской революции.

Доклад этот заканчивается такими словами: «Платина соединяет преимущества золота и серебра: в соприкосновении с водой она нисколько не изменяется; она не плавится в самом сильном жару; она очень тягуча; мы видели приготовленные из нее листочки, столь же тонкие, как листочки

золота, служащие для позолоты; она тяжелее всех металлов, не исключая золота; она противустоит действию кислот, щелочей, сульфидов и т. д.

Нельзя не согласиться с тем, что ввести в торговое обращение металл, столь драгоценный и столь важный в применениях, значит приобрести право на национальную награду».

В течение первых десятилетий 19 в. употребление платиновой посуды настолько упрочилось в химических лабораториях, что сделалось прямой необходимостью. «Без платины, — пишет Либих в своих „химических письмах", было бы невозможно во многих случаях сделать анализ минерала. . . состав большинства минералов оставался бы неизвестным».

Вслед за лабораториями платина стала проникать и в практику химических заводов сначала в качестве материала для изготовления сосудов, служащих для сгущения серной кислоты, затем для изготовления электродов в различных электролитических производствах. Между тем как первое из этих применений с течением времени все более и более отходило на задний план, второе с прогрессом технической электрохимии, наоборот, быстро крепло и расширялось.

Два важных обстоятельства сильно благоприятствовали развитию этих и многих других технических применений платины. Во-первых, открытие (в 1822 г.) богатейших в мире уральских россыпей и, во-вторых, появление классической работы Девилля и Дебрэ (1859 г.), позволившей осуществлять сплавление больших количеств платины, а вместе с тем открывшей новый путь, простой и удобный, для фабрикации платиновых сосудов и других предметов, не стесняясь их формой и размерами.

С тех пор металлическая платина в чистом виде и в виде сплавов получила еще много разнообразных применений. Платиновой проволокой и фольгой (Гереус) пользуются для изготовления электрических печей (сопротивления); платиновую и платиновородиевую проволоку применяют в электрических термопарах (пирометр Ле-Шателье); платина, в особенности в виде сплава с иридием, является незаменимым материалом для изготовления эталонов (образцов) меры и веса; из платиноиридиевого сплава изготовляют «магнето», служащие для зажигания взрывчатой смеси в автомобильных и аэропланных двигателях.

Из того же материала готовят острия громоотводов. Одно время (1829—1844 гг.) в России из платины чеканили монету 3-, 6- и 12-рублевого достоинства, но сильные колебания цен на металл скоро заставили отказаться от этой меры.

Мелкораздробленной платиной (платиновая чернь, губчатая платина) вслед за Доберейнером и другими пользуются в лабораториях для изучения различных каталитических реакций, а в технической практике — при столь важном в настоящее время контактном способе фабрикации серной кислоты (Винклер, Книч и др.).

При таком разнообразии технических применений металлической платины несколько парадоксальным кажется то обстоятельство, что главная масса этого металла — около $^2/_3$ всей ежегодной мировой добычи —

распределяется (приблизительно поровну) между ювелирным делом и зуботехнической практикой (платина идет на изготовление штифтов, служащих для прикрепления искусственных зубов к челюсти).

Наконец, надо еще заметить, что часть платины находит себе применение в виде химических соединений. Более широко распространено употребление хлороплатинита калия в фотографии, именно для составления виражных растворов (платинотипия); платиновосинеродистого бария — для изготовления фосфоресцирующих экранов, требующихся в рентгенологии; платинохлороводородной (гексахлорплатиновой) кислоты, применяемой в качестве реактива в лабораториях.

Из числа спутников платины больше других нашли себе применение иридий и родий, как мы уже видели, главным образом в виде сплавов. Из чистого иридия было предложено готовить аппараты для опытов, требующих нагревания до очень высокой температуры (Нернст). Тигли из чистого иридия по Круксу для некоторых целей имеют значительные преимущества перед платиновыми. Применение остальных металлов платиновой группы пока еще очень ограничено, но история так называемых редких элементов показывает, что многие из них, раньше не находившие себе никакого практического применения и интересовавшие лишь немногих специалистов-ученых, сделались впоследствии объектами массового получения и потребления. Достаточно напомнить о фабрикации светокалильных лампочек Ауэра, вызвавшей потребность в получении соединений церия и тория, о фабрикации сплавов церия с железом, потребляемых для производства зажигалок, об извлечении радиоактивных элементов из руд и т. п. Нет никакого основания сомневаться в том, что не только платина, но и самые редкие из ее спутников получат еще много новых и разнообразных технических приложений.

Почти все главнейшие практические применения, которые получила до сего времени платина и ее спутники, более или менее тесно связаны с исследованиями научного характера, им предшествовавшими и их подготовившими. Эти исследования касались то методов получения и свойств различных соединений платиновых металлов, то изучения физических и физико-химических свойств этих металлов и их сплавов, то различных каталитических реакций, вызываемых этими металлами, и т. д. И понятно, что страны, в которых больше было обращено внимания на подобные исследования, в большей степени и воспользовались их практическими результатами, развив у себя соответствующие отрасли промышленности.

Обращаясь к России, мы увидим, что за очень немногими исключениями русские ученые и русские химические лаборатории не посвящали своих сил систематическому изучению этих металлов. Русские работы, относящиеся к этой области минеральной химии, являются по большей части спорадическими и носят случайный отрывочный характер. Лишь немногие из них оставили по себе прочный след в науке.[3]

[3] Из таких изолированных, но в то же время интересных по своим результатам работ более старого времени отметим исследования гр. Мусина-Пушкина, относящиеся

Блестящее исключение составляют классические работы Карла Клауса, бывшего профессора в Казани, а затем в Дерпте. Его систематические исследования, обнимающие период времени около 20 лет, не только привели к открытию нового металла рутения (1844 г.), но и дали массу весьма точного и ценного материала для характеристики других металлов платиновой группы, особенно Os, Rh и Ir. Сюда же примыкают и работы его учеников: Якоби — над осмием и юношеская работа А. М. Бутлерова над окислением органических соединений с помощью OsO_4.

После смерти Клауса (в 1864 г.) платиновыми металлами у нас в России мало интересовались до начала 90-х годов. К этому времени относятся выдающиеся исследования Н. С. Курнакова над платиновыми и палладиевыми производными тиомочевины и ее органических замещенных. В последнее время (с 1908 г.) систематические исследования над соединениями платины, родия, осмия и отчасти иридия ведутся в лаборатории неорганической химии Петроградского университета.

В несомненной связи с относительно малым вниманием, которое у нас уделялось химии металлов платиновой группы, стоит и слабое развитие у нас платиновой промышленности. До самого последнего времени главная масса уральской платины аффинировалась за пределами России, главным образом во Франции и в Англии, отчасти в Германии, и лишь малая ее доля — на двух аффинажных заводах в Петрограде, из коих один, более крупный и самостоятельный (Тентелевский) существует и до сих пор.

Когда в России требовалось иметь препараты спутников платины, их приходилось по большей части выписывать из-за границы.

Ненормальность такого положения дела была осознана наконец русским правительством, и еще за год до начала войны было решено устроить крупный аффинажный завод на Урале с одновременным запрещением вывоза сырой платины за границу. Осуществление этой меры в значительной степени затормозила наступившая война и последующие события.

Два года тому назад, в апреле 1918 г., при Комиссии по изучению производительных сил России был учрежден Институт по изучению платины и других благородных металлов. Тем самым была не только организована научная ячейка, специально назначенная для разработки вопросов, связанных с химией металлов платиновой группы, но и было выполнено одно из важнейших условий, необходимых для широкого развития платиновой промышленности в России.

Мы переходим теперь естественным образом к ближайшему обзору тех задач, разрешение которых входит в программу и составляет цель этого нового учреждения.

еще ко временам Великой французской революции и трактующие об амальгаме платины и о хлороплатинате аммония; затем уже к 40-м годам минувшего века относятся работы Фричше и Струве над разложением осмистого иридия и над солями осмиамовой кислоты, работы Раевского над аммиачными соединениями четырехвалентной платины, Скобликова над аммиакатами иридия, Вильма и др.

В предыдущем было уже в достаточной степени отмечено, что почти полное отсутствие платиновой перерабатывающей промышленности в России в значительной степени обусловливается слабым развитием у нас интереса к изучению платины и ее спутников в научном отношении.

Платиновый институт, входя в состав Комиссии по изучению производительных сил России и через нее тесно связанный с Российской Академией наук, учреждением по существу научным и хранящим славные традиции Ломоносова, уже по этому одному должен ставить на первый план именно научную сторону дела.

Больцман, знаменитый физик, однажды заметил, что самая практическая вещь на свете — это верная теория. Несколько перефразируя эти слова, мы скажем, что самая практическая вещь — это хорошее научное исследование. Эта мысль, которая является, если угодно, девизом Комиссии производительных сил, определяет в то же время и направление деятельности Платинового института. Мы исходим из того положения, что каждый научно обоснованный вывод или сближение, каждая закономерность, каждый точно установленный факт, касающийся химии платиновых металлов, рано или поздно будет иметь свой практический эквивалент, принесет свою долю пользы в деле технического использования этих металлов.

Итак, база нашей деятельности чисто *научная*. Тем не менее я начну свой обзор с краткого перечня некоторых очередных задач *практического* значения, задач, которые выдвигаются самой жизнью. Этих задач мы не теряем из виду при наших чисто научных работах; к их разрешению мы стараемся, по мере возможности, подойти и непосредственным путем.

На первом плане стоит здесь методика аффинажа платины и ее спутников, методика получения этих металлов в химически чистом состоянии. В России до самого последнего времени не было или почти не было лиц, практически знакомых с этим делом, знакомых с теми методами, которые практикуются на большинстве существующих заводов и которые *в общих чертах* известны из данных литературы. Те же немногие, которые знакомы с этими методами, предпочитают хранить в секрете некоторые как раз практически важные тонкости. Очевидно, необходимо прежде всего *подготовить кадры* лиц, знакомых с этим в отдельных частях довольно тонким делом. Но этого мало. Существующие методы во многих отношениях сложны и недостаточно быстро ведут к цели. Поэтому необходимы *дальнейшая разработка и усовершенствование* их, нахождение новых приемов работы, более удовлетворительных. Такова следующая, ближайшая задача, стоящая перед Платиновым институтом.

До сих пор металлы платиновой группы добывались исключительно из отмытой и отобранной «шлиховой платины». Но известно, что платиновые россыпи разрабатываются довольно небрежно, часто хищнически. В различных отвалах (эфеля, черные шлихи), которые до сих пор просто выбрасывались, остается еще немалая доля драгоценных металлов.

К разработке коренных месторождений платины (дуниты) для добычи ее вообще еще не приступали. Между тем истощение рассыпей и возрастающая потребность в платине неминуемо должны выдвинуть вопрос об использовании этих относительно бедных платиной отвалов и пород. Для этого требуется разработка специальной, главным образом химической, методики — дело, несомненно, очень сложное и трудное, без сомнения, потребующее немало времени и средств. Но практическая важность его (при обилии соответствующего сырья) достаточно велика, для того чтобы не считаться с этими затруднениями.

Такова третья практическая задача, стоящая перед Платиновым институтом.

Изыскание новых, полезных сплавов, образуемых металлами платиновой группы, представляет дальнейшую задачу, также во многих отношениях практически важную, ибо новые свойства этих сплавов обещают и новые, быть может неожиданные, применения. В связи с этой общей задачей встает и частный вопрос о замене платины менее ценными материалами, главным образом в зубоврачебном деле, ввиду огромного непроизводительного расхода, безвозвратного рассеяния и гибели поступающего на этот предмет ценного материала.

Изучение и усовершенствование методики покрытия различных, главным образом металлических, поверхностей тонким слоем платины, иридия или родия представляет также большой практический интерес ввиду возможности найти таким путем средство для замены дорогих платиновых, иридиевых и родиевых предметов соответствующими предметами из более дешевых металлов.

Нужно ли говорить еще о работах, направленных к отысканию принципиально новых путей для практического использования платины и ее спутников. Ни число, ни направление таких путей нельзя предвидеть хотя бы приблизительно, но можно надеяться, что напасть на эти пути будет легче лицам, по своей деятельности близко знакомым со свойствами платиновых металлов и их соединений.

Примерно на границе между практическими и научными задачами Платинового института следует поставить важную задачу, касающуюся усовершенствования методов химического анализа шлиховой платины и других материалов, в которых платина и ее спутники встречаются совместно. Близость свойств металлов платиновой группы и своеобразное взаимное влияние, которое они оказывают друг на друга, донельзя осложняет и затрудняет их отделение, особенно количественное. Методы, до сих пор предложенные для этой цели, крайне сложны, мешкотны, часто малонадежны. Усовершенствования в этой области тем желательнее, чем ближе то время, когда придется, как было указано выше, обратиться к заводской переработке бедных платиной пород, особенно коренных. При этом нужда в ускоренных и упрощенных методах анализа будет особенно велика.

Переходим теперь к чисто научным задачам Института. Конечно, задачи эти, как всякие научные химические задачи, ограниченные только

природой материального объекта, могут быть весьма различны, и выбор их представляется в значительной степени субъективным.

Тем не менее я полагаю, что сама природа металлов платиновой группы в связи с современным состоянием химической науки выдвигает несколько вопросов или, вернее, направлений, обойти которые было бы трудно или даже невозможно при исследовании этой области.

Всякий химический элемент прежде всего характеризуется совокупностью тех соединений, которые он способен образовать, свойствами и превращениями, которые соединения эти обнаруживают. Опираясь прежде всего на этот испытанный критерий, который постоянно с особой настойчивостью выдвигал Д. И. Менделеев, можно сопоставлять данный элемент с другими, отыскивать между ними черты сходства и различия. Если мы с этой точки зрения взглянем на элементы платиновой группы, то вместе с рядом аналогий и взаимоотношений по типу образуемых ими соединений мы найдем между ними одну общую черту, которая объединяет их в одно целое и в то же время сближает их с некоторыми другими элементами, особенно с металлами кобальтом и хромом. Эта общая черта — способность к образованию устойчивых и характерных комплексных соединений.

В свою очередь, комплексные соединения по своим свойствам и превращениям обнаруживают удивительную аналогию с соединениями углерода, рассматриваемыми в органической химии. Мы имеем здесь то же разнообразие типов, те же градации в степени подвижности атомов (например, галоидных) в молекулах, те же, наконец, явления изомерии, как известно, вообще крайне редкие среди соединений неорганической химии.

С этой точки зрения представляется крайне интересным и важным приступить к систематическому изучению этих соединений с теми экспериментальными и теоретическими приемами, которые оказали уже нам огромные услуги в области органической химии. По отношению к соединениям комплексным и в особенности к соединениям элементов платиновой группы мы имеем в этом смысле еще почти непочатый край, ждущий своего исследователя, нечто вроде малоизведанных областей Центральной Африки или сибирской тайги.

Интерес подобных исследований усугубляется тем обстоятельством, что каждый элемент платиновой группы составляет как бы центр своей особой миниатюрной органической химии, в которой, как в зеркале, отражаются черты его химической индивидуальности. Совокупность же этих «органических химий» при общем сходстве с химией соединений углерода настолько все же от нее уклоняется, что в качестве путеводной нити здесь оказалась непригодной классическая структурная теория Кекуле—Бутлерова; потребовалась иная, более широкая и гибкая теория, весьма замечательная попытка создать которую сделана цюрихским профессором А. Вернером.

Если эта так называемая координационная теория позволяет ориентироваться в лабиринте часто противоречивых фактов, по-

зволяет открывать и часто верно предугадывать новые факты, то, с другой стороны, в задачу исследователя здесь, как и в органической химии, входит также отыскание новых химических функций и новых классов комплексных соединений, новых общих реакций образования и превращения этих соединений, общих правильностей и надежных методов для определения их строения и конфигурации.

Интересных и важных результатов следует ждать также от приложения к этой области различных физических и физико-химических методов исследования (например, изучения оптических свойств, приложения начал учения о химическом равновесии, химической кинетики и пр.).

Комбинируя эти методы с приемами чисто химическими, можно надеяться на обширном материале комплексных соединений углубить и расширить наши знания об интимном строении молекулы, быть может, в известных отношениях в большей даже степени, чем это представляется возможным сделать путем изучения почти безграничного материала органической химии.

Особого внимания заслуживают те замечательные случаи, в которых сложные радикалы, входящие в состав молекул комплексных соединений, часто до мельчайших подробностей повторяют свойства и особенности атомов вполне определенных химических элементов, наподобие того как, например, радикал аммоний напоминает щелочные металлы или иодоний Виктора Мейера напоминает металл таллий. Платина, по-видимому, обладает особенной склонностью давать начало таким комбинациям, таким «синтетическим атомам». Понятно, что изучение подобных случаев, в которых какие-то черты молекулярной архитектуры, видимо, приближаются к чертам архитектуры атомной, представляет выдающийся научный интерес, и в частности для данного момента, когда, как известно, вопрос о структуре атома рядом поразительных фактических данных и смелых теоретических построений выдвинут в первую очередь.

Сказанного, полагаю, достаточно, для того чтобы показать, как велики и разнообразны могут быть научные интересы, связанные с изучением химических соединений платины и ее спутников под углом зрения органической и отчасти физической химии.

Но и самые металлы платиновой группы в свободном виде и в виде сплавов заслуживают внимательного и всестороннего изучения. Особенно важных результатов здесь следует ожидать от приложения методов физико-химического анализа, которые у нас в России дали так много чрезвычайно ценного научного материала благодаря известной школе, созданной Н. С. Курнаковым.

Равным образом большой интерес представило бы систематическое изучение каталитических свойств платиновых металлов в мелкораздробленном состоянии. Попутно с другими работами по катализу сюда относящиеся исследования, правда, давно уже занимали отдельных русских химиков (А. М. Зайцева, Н. Д. Зелинского, С. А. Фокина, В. Н. Ипатьева и др.) и частью привели к весьма интересным результатам, но сравнительного изучения всех металлов платиновой группы,

притом по отношению к различным химическим реакциям, у нас сделано не было, а то, что в этом отношении дает иностранная литература (особенно работы Пааля и др.), далеко не исчерпывает этой обширной и важной области исследования.

В заключение я хотел бы отметить, что наиболее важной и благоприятной для дела стороной в организации деятельности Платинового института я считаю то обстоятельство, что в этом учреждении разработка чисто научных вопросов чрезвычайно тесно связана и, можно сказать, переплетена с разработкой вопросов технического порядка, которые по преимуществу интересуют практиков.

Если, с одной стороны, положенное в основу деятельности института чисто научное направление имеет свое красноречивое оправдание в цитированных выше образных словах Больцмана, то, с другой стороны, нельзя не признать вместе с известным французским физико-химиком Ле-Шателье огромной пользы, которую сама наука извлекает из соприкосновения с жизнью, с промышленностью. «Инерция нашего ума, — говорит Ле-Шателье, — до крайности затрудняет для него ориентировку во всяком новом направлении; он имеет тенденцию бесконечно повторяться и вращаться в круге одних и тех же идей. Безграничное разнообразие практических приложений химии и не меньшее разнообразие обстоятельств, от которых зависит успех всякой технической операции, ежеминутно приводит нас в соприкосновение с самыми разнообразными и неожиданными фактами, не требуя для этого никакого усилия с нашей стороны. Нам остается только открыть глаза, для того чтобы созерцать зрелище бесконечно возобновляющихся природных явлений, развертывающихся перед нашим взором».

На самом деле, история всей материальной и духовной культуры человечества за последнее столетие красноречиво свидетельствует, что залог максимального развития науки и техники заключается в самом тесном контакте и содружестве между ними.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАД КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ * [1]

Из лаборатории неорганической химии Петроградского университета

ВВЕДЕНИЕ

В настоящей работе собран ряд исследований, произведенных автором совместно с его учениками и сотрудниками в лаборатории неорганической химии Петроградского университета и посвященных систематическому изучению комплексных соединений платины.[2]

Эти исследования преследовали двоякую цель — научную и практическую.

С чисто научной точки зрения изучение комплексных соединений, а между ними в особенности прочнейших и характернейших, к числу которых, без сомнения, следует причислить многие соединения платины, а также и ее спутников, заслуживает большого интереса, ибо в этих соединениях минеральная химия как бы сближается с химией органической. Та особая прочность и многообразие форм, те явления метамерии, структурной изомерии и стереоизомерии, которые так ясно и отчетливо характеризуют соединения углерода, свойства, вообще говоря, весьма редкие в минеральной химии, встречаются именно в области комплексных соединений. Изучение этих свойств и явлений на новых необычных объектах обещает дать и уже дало много важных в теоретическом отношении результатов. Достаточно сослаться на замечательные работы таких старых мастеров, как Бломстранд, Клеве и Иергенсен и особенно на блестящие работы А. Вернера и его школы, недавно увенчавшиеся открытием явлений зеркальной изомерии и оптической деятельности, обусловленных целым рядом металлов, как хром, кобальт, железо, родий, к числу которых, благодаря французскому химику Делепину, можно теперь присоединить еще иридий.

В тех работах, результаты которых изложены в дальнейшем, мы прежде всего избрали тот беспримерный по своей плодотворности путь, по которому до сих пор следовала в своем развитии органическая химия. Мы искали общих реакций образования и превращения для целых групп

---

* Изв. Ин-та по изуч. платины, 1920, 1, 11; ЖРФХО, ч. хим., 1919, 51, вып. 3—5, 196. (Под таким общим заголовком было опубликовано несколько статей. См. с. 292—353 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[1] См. комментарии, с. 453 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] Предварительные сообщения о некоторых наших исследованиях были также опубликованы в протоколах заседания РХО, в Известиях Париж[ской] Акад[емии] наук, в Berliner Berichte, в Journal of the Chemical Society, в Zeitschrift für anorg. Chemie и других изданиях. (В первом издании не указано место сноски, по-видимому, она относится к Введению. — *Прим. ред.*).

или классов комплексных соединений, искали правильностей в применении этих реакций к различным комплексам одного общего металла.

Эти работы в ряде случаев дали вполне благоприятные результаты, а в качестве внешнего признака достигнутого успеха привели к открытию нескольких новых, до тех пор неизвестных типов и серий комплексных соединений. В числе их достаточно назвать соединения платины, содержащие в своем составе гидразин, амминоаквосоли платины, пентамминовые и амидоацидотетрамминовые соединения четырехвалентной платины и т. д. Некоторые из этих соединений представляют значительный теоретический интерес, так как в одних случаях самый факт их существования, в других — превращения, им свойственные, оказались бросающими свет на химическое строение комплексных соединений вообще.

Сближение с областью органической химии достигалось при этом тем в большей степени, что многие из числа полученных и исследованных нами соединений содержали в качестве одного из своих составляющих (в «нейтральной части» комплексной молекулы, по терминологии Абегга и Бодлендера) такие органические вещества, как амины, оксимы, тиоэфиры, нитрилы и изонитрилы, фосфины и т. п.

В высшей степени интересный результат общего характера, вытекающий из ближайшего знакомства с различными классами платиновоаммиачных и аналогичных им соединений, сводится к возможности синтетического получения таких атомных групп или радикалов, которые по своим свойствам близко напоминают атомы известных химических элементов. Замечательно, что изучение платиновоаммиачных и близких к ним комплексов позволяет значительно увеличить число и разнообразие типов таких синтетических элементов против элементов настоящих, создав множество новых оттенков свойств.

Стремясь сблизить комплексные соединения платины с соединениями органическими, мы в то же время старались широко использовать открывавшуюся возможность применения к области комплексных соединений различных физико-химических методов исследования, и в этом отношении нами были существенно расширены те приемы, введением которых мы обязаны преимущественно инициативе проф. А. Вернера в Цюрихе.

Не останавливаясь здесь в отдельности на обзоре полученных результатов, на их критическом сопоставлении и на их теоретическом значении, — все это будет сделано в последней части предлагаемой коллективной работы, — я хотел бы теперь же отметить, что наряду с указанными научными задачами наши исследования преследовали и практическую цель возможно полного изучения платины, как одного из значительных естественных богатств России.

С этой точки зрения важным и интересным является, конечно, каждый новый факт, касающийся химической истории этого металла, но прежде всего имеет значение все, что относится к усовершенствованию и упрощению методов ее выделения, очистки и распознавания, а также к новым практическим применениям платины. В эту сторону также были направ-

лены наши усилия, и кое-каких, как мне кажется, небезынтересных результатов при этом также удалось достигнуть. В качестве примера укажу на усовершенствованные или вновь разработанные в нашей лаборатории методы выделения химически чистой платины и на открытые нами новые качественные реакции и отчасти на новые методы количественного анализа.

Наши работы по изучению платины и других металлов платиновой группы далеко не закончены, и надо думать, что продолжение и расширение их даст еще немало новых интересных и практически полезных результатов. Тем не менее я считаю возможным не откладывать опубликования того, что уже добыто нами до настоящего времени, так как в некоторых, по крайней мере, частях наши исследования привели к вполне определенным выводам.

Часть расходов, вызванных этими исследованиями, была при начале работ покрыта из субсидии, ассигнованной для этой цели Советом Общества имени Х. С. Леденцова в Москве. Названному учреждению от себя и от своих сотрудников выражаю за это глубокую благодарность.

В последнее время с учреждением «Института по изучению платины и других благородных металлов» при Российской Академии наук явилась возможность значительно расширить область намеченных исследований,[3] к чему мы ныне и прилагаем все наши усилия.

I. О ГИДРАЗИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ

(Совместно с М. С. Григорьевой)

Между тем как платиноаммиачные соединения и их органические аналоги (дериваты органических аминов, сульфидов и т. п.) неоднократно были предметом сравнительно подробного изучения, до сего времени еще очень мало было известно о комплексных соединениях, образуемых солями платины с неорганическими аналогами и дериватами аммиака (N_2H_4, NH_2OH, NH_2SO_3H и т. п.).

Наши сведения в этой области почти исчерпываются двумя работами, из которых в одной, появившейся около тридцати лет тому назад, Лоссен[4] и Александер[5] дают краткие сведения об открытых ими гидроксиламиновых соединениях платины; в другой, опубликованной совсем недавно, Кирмрейтер[6] сообщает о ряде соединений, образуемых аминосульфоновой кислотой NH_2SO_3H с солями PtX_2.

Между тем изучение подобного рода соединений представляет значительный интерес. С одной стороны, здесь можно ожидать появления новых случаев изомерии таких типов, которые до сих пор наблюдались

---

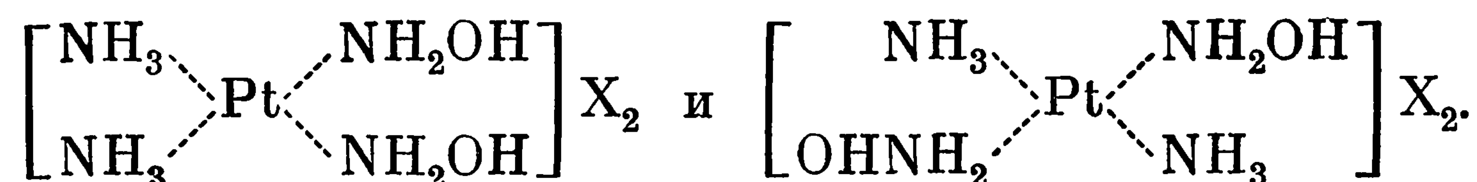
[3] К сожалению, на продуктивности лабораторной работы сильнейшим образом отражается отсутствие газа, ограниченный отпуск электрической энергии, недостаток во многих реагентах и приборах и много других неблагоприятных обстоятельств.

[4] Lieb. Ann., 1871, **160**, 242.

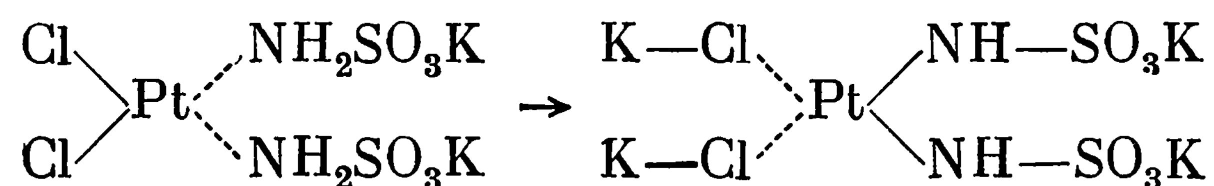
[5] Lieb. Ann., 1888, **246**, 239.

[6] Ber., 1911, **44**, 3115.

только у комплексов, содержащих тот или иной органический компонент в своем составе. Таковы изомерные соединения типа солей основания Рейзе, например



С другой стороны, благодаря существенному различию между аммиаком и его неорганическими дериватами мы получаем возможность в широких пределах варьировать соотношение между природой компонентов, принимающих участие в образовании комплексной молекулы, ставить процесс комплексообразования в специальные, так сказать селективные, условия. А это, в свою очередь, позволяет нам надеяться раскрыть новые черты, интересные и важные для характеристики комплексных соединений как с точки зрения их структуры, так и с точки зрения их реакционной способности. В самом деле, уже из только что цитированных работ Лоссена, Александера и Кирмрейтера, несмотря на некоторую отрывочность и неполноту данных, приводимых этими авторами, можно усмотреть, что замена аммиака в платиновых комплексах молекулами гидроксиламина и аминосульфоновой кислоты оказывает сильное влияние на химическую природу этих комплексов. Так, по Александеру, комплексное основание $Pt4(NH_2OH)(OH)_2$, будучи во многих отношениях аналогом I основания Рейзе, в то же время резко отличается от этого последнего нерастворимостью в воде и отсутствием щелочных свойств. В работе Кирмрейтера обращает на себя внимание значительное ослабление связи между Pt и азотом, обусловленное заменой аммиака аминосульфоновой кислотой. Кроме того, Кирмрейтер показал, что под влиянием сульфогруппы водород, связанный с азотом, приобретает способность весьма легко замещаться платиной. Такое замещение происходит уже при действии щелочи на соли $[PtCl_2(NH_2SO_3)_2]Me_2$ и приводит к образованию нового ряда соединений, отвечающих общей формуле $[PtCl_2(NHSO_3)_2]Me_4$:



Руководясь только что приведенными соображениями, мы предприняли исследование платиновых соединений гидразина, о которых мы не нашли каких-либо указаний в литературе.

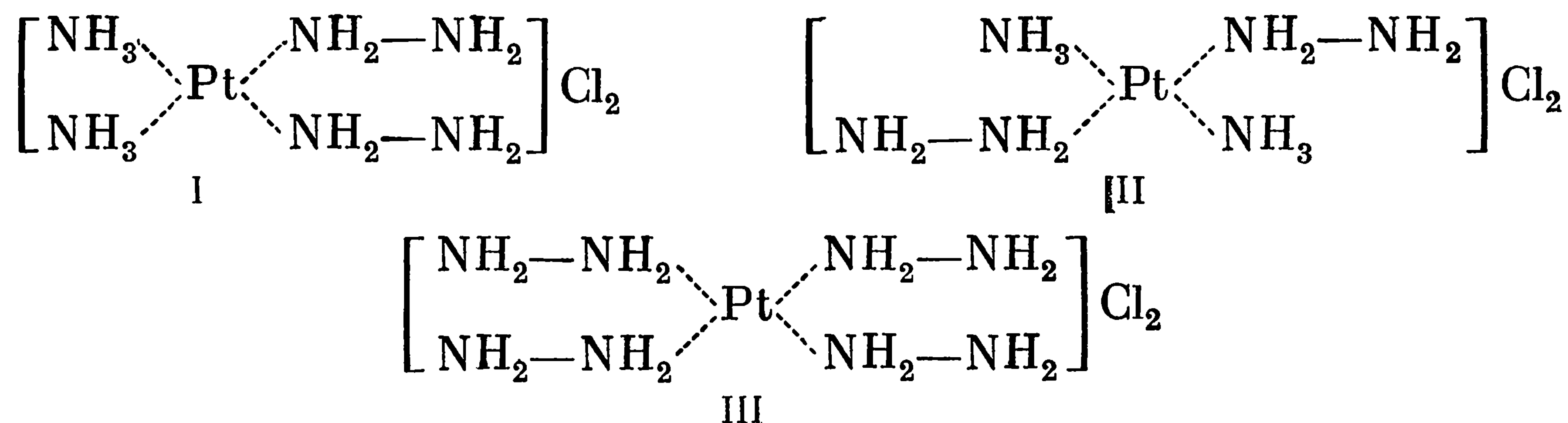
Известно, что в качестве энергичного восстановителя гидразин с величайшей легкостью редуцирует соединения платины до металла. Прибавление свободного гидразина к раствору хлороплатината или хлороплатинита влечет за собой немедленное выпадение платиновой черни, и реакция заканчивается в короткое время. На этом свойстве гидразина основано применение его в анализе[7] для количественного выделения пла-

[7] Jannasch P., Stephan C., Ber., 1904, 37, 1980.

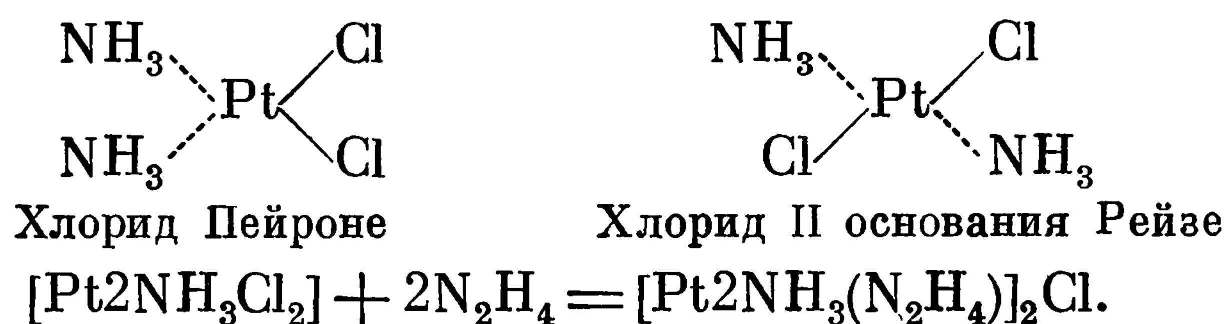
тины из растворов, ее содержащих. При таких условиях, понятно, оставалось мало надежды на возможность изолировать гидразиновые соединения платины, и даже самая способность их к существованию при «обыкновенных» условиях могла казаться сомнительной.

Опыт показал, однако, что получение этих соединений не представляет особенных трудностей, если только позаботиться о том, чтобы реакция протекала, по возможности, в о т с у т с т в и е в о д ы или по крайней мере при малом содержании ее в растворе.

В настоящей статье мы прежде всего опишем получение, свойства и химические превращения солей, отвечающих трем комплексным основаниям, аналогичным по своему составу I основанию Рейзе. Строение их, как мы увидим ниже, может быть представлено следующими координационными формулами:



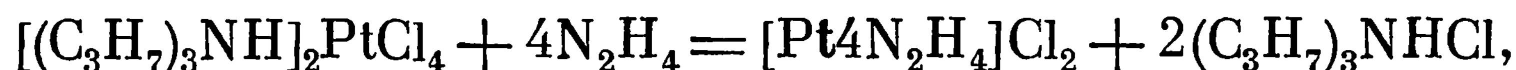
Соединения I и II получаются при действии гидразингидрата соответственно на хлорид Пейроне и на хлорид II основания Рейзе:



Хлорид Пейроне   Хлорид II основания Рейзе

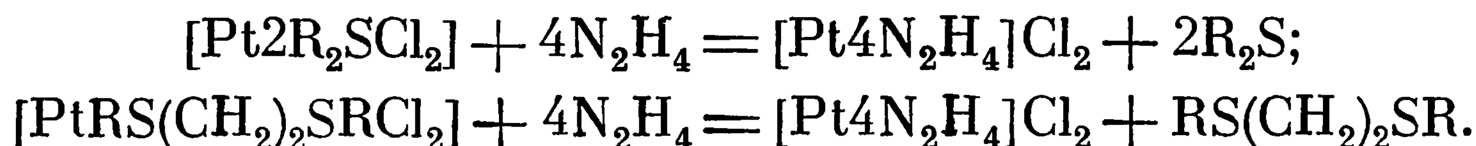
$$[Pt2NH_3Cl_2] + 2N_2H_4 = [Pt2NH_3(N_2H_4)]_2Cl.$$

Соединение, отвечающее формуле III, было получено двумя различными путями, а именно действием гидразингидрата на хлороплатинит трипропиламмония по способу, недавно предложенному одним из нас:[8]



$$[(C_3H_7)_3NH]_2PtCl_4 + 4N_2H_4 = [Pt4N_2H_4]Cl_2 + 2(C_3H_7)_3NHCl,$$

или же на комплексные соединения хлористой платины с тиоэфирами и с дитиоэфирами, например



$$[Pt2R_2SCl_2] + 4N_2H_4 = [Pt4N_2H_4]Cl_2 + 2R_2S;$$
$$[PtRS(CH_2)_2SRCl_2] + 4N_2H_4 = [Pt4N_2H_4]Cl_2 + RS(CH_2)_2SR.$$

При этом тиоэфиры полностью вытесняются гидразином.

---

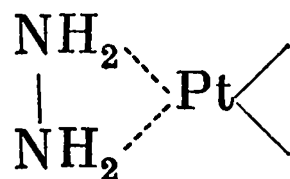
[8] Ч у г а е в Л. А., Compt. rend., 1914, 159, 188.

Во всех трех соединениях (I, II и III) оба атома хлора легкоподвижны, имеют характер ионов.

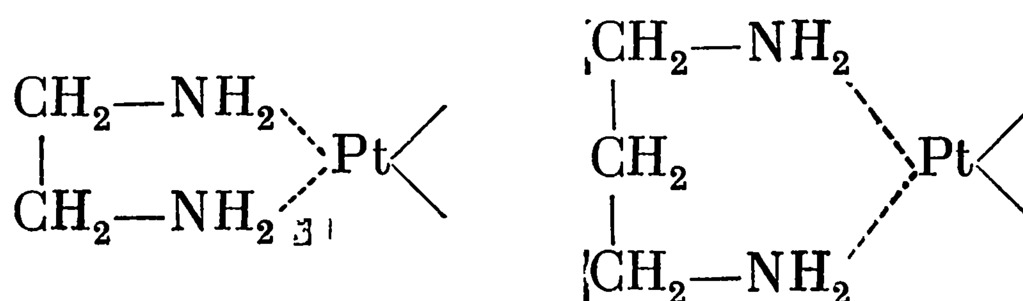
Из сказанного непосредственно следует принадлежность этих соединений к тому же самому координационному типу $[PtA_4]X_2$, к которому относятся и соли I основания Рейзе $[Pt4NH_3]X_2$. Таким образом, мы имеем здесь соли оснований, которым отвечают двухвалентные комплексные катионы $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]^{++}$ (2 изомера) и $[Pt(N_2H_4)_4]^{++}$.

Далее необходимо отметить в качестве общей черты, характеризующей все только что приводимые соединения, что в них молекула гидразина повсюду занимает только одно координационное место, иными словами, каждая молекула $NH_2—NH_2$ только одним из двух атомов (азота) связана с платиной. В этом отношении гидразин приближается к аммиаку и в то же время обнаруживает резкое отличие от органических 1,2- и 1,3-диаминов, например от этилендиамина, триметилендиамина и пр., молекулы которых, как известно, всегда занимают по два координационных места и, следовательно, обеими NH_2-группами присоединяются к атому платины.

Такое своеобразное отношение гидразина, по всей вероятности, объясняется стереохимическими условиями, возникающими при образовании комплексных соединений кольчатого строения[9]. Если бы молекуле гидразина отвечала двойная координационная емкость, то, соединяясь с атомом Pt



он должен бы был дать начало неустойчивому трехчленному кольцу, тенденция к образованию которого слабо выражена. Наоборот, в случае 1,2- и 1,3-диаминов мы имеем дело с образованием более стойких 5- и 6-членных колец:



а потому и понятно, что молекулы этих диаминов стремятся занять по два координационных места.

Отсюда, однако, вовсе не следует, чтобы образование соединений, в которых молекуле гидразина принадлежала бы координационная емкость 2, было совершенно невозможным.

В дальнейшем как раз будет идти речь об одном соединении, которое, быть может, должно быть отнесено в эту именно категорию.

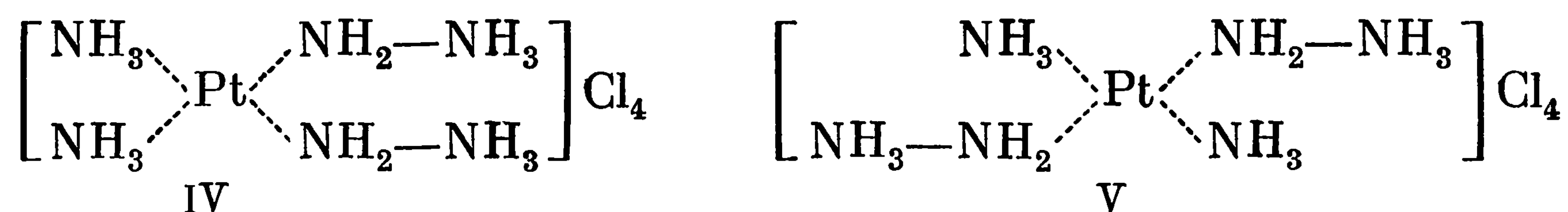
---

[9] Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906. (См. с. 7 наст. изд. — *Прим. ред.*).

Смешанные соединения, отвечающие формулам I и II и содержащие одновременно аммиак и гидразин в своем составе, представляют первый случай изомерии (стереоизомерии по Вернеру) у чисто неорганических комплексов типа $[Pt2a2A]X_2$. Принятые нами стереохимические конфигурации этих соединений вытекают прежде всего из самого способа их образования, если только допустить, что присоединение гидразина к солям Пейроне и II основания Рейзе протекает нормальным путем и не сопровождается какими-либо перегруппировками.

Подтверждение этого вывода было получено нами при изучении действия на оба изомера соляной кислоты. На этой реакции, течение которой представляет некоторые любопытные аномалии, стоящие в связи с индивидуальными особенностями гидразина, необходимо остановиться несколько подробнее. Если к водному раствору соединения $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_2$, отвечающего соли Пейроне, следовательно, обладающего конфигурацией *цис*, прибавить соляной кислоты, то немедленно выпадает обильный кристаллический осадок состава $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_22HCl$. Совершенно аналогичным образом относится к соляной кислоте изомерное соединение, отвечающее соли II основания Рейзе. Образующийся в этом случае продукт обладает тем же составом $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_22HCl$, как и предыдущий. Таким образом, изомерным телам состава $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_2$ отвечают два продукта присоединения соляной кислоты, которые также изомерны между собой. Образование этих продуктов сделается совершенно понятным, если только вспомнить, что в наших платогидразиновых соединениях каждая молекула N_2H_4 занимает только одно координационное место. При этом одна из двух амидных групп — та, которая не связана с платиной, остается свободной, а потому естественно ждать, что она не утратит способности к самостоятельному проявлению тех химических функций, которые ей свойственны в молекуле свободного гидразина. В данном случае она и проявляет одну из таких функций — способность присоединять водород с переходом в «аммонийное» состояние.

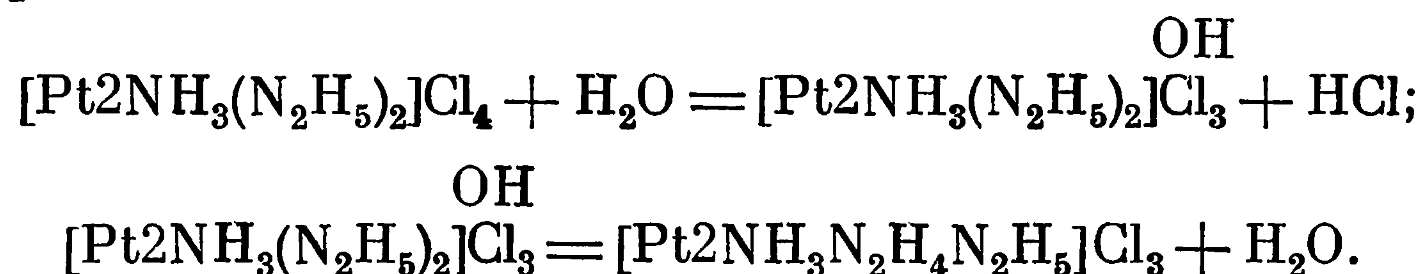
С этой точки зрения нашим продуктам присоединения следует приписать такое строение:



Другими словами, их можно рассматривать как хлористые соли изомерных оснований $[Pt2NH_3(N_2H_5)_2](OH)_4$.

Такой вывод хорошо вяжется со всеми известными свойствами соединений IV и V. Необходимо только отметить, что в водном растворе они сильно гидролизованы. На это указывает и кислая реакция их растворов, и состав хлороплатинита, полученного из *цис*-соединения (IV): $[Pt2NH_3N_2H_4N_2H_5]_2(PtCl_4)_3$. Этот хлороплатинит, очевидно, отвечает основанию

$[Pt2NH_3N_2H_4N_2H_5](OH)_3$, хлорид которого в свою очередь образуется из IV по реакции



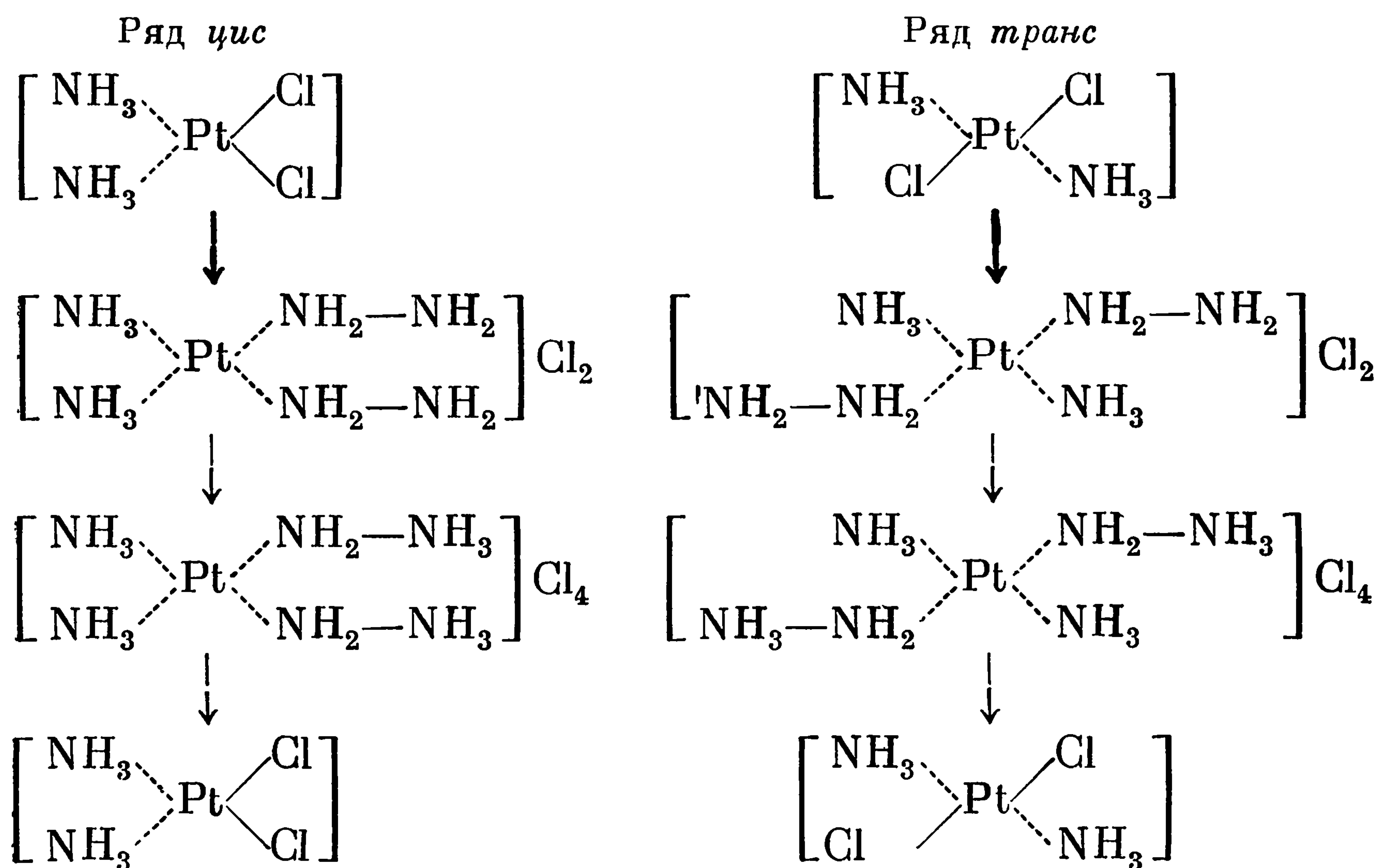
$$[Pt2NH_3(N_2H_5)_2]Cl_4 + H_2O = [Pt2NH_3(N_2H_5)_2]\overset{OH}{Cl_3} + HCl;$$

$$[Pt2NH_3(N_2H_5)_2]\overset{OH}{Cl_3} = [Pt2NH_3N_2H_4N_2H_5]Cl_3 + H_2O.$$

Следует отметить, что изомерные продукты присоединения оба отличаются несравненно более высокой степенью прочности, нежели исходные хлориды $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_2$, и в противоположность этим последним могут быть сохраняемы в течение долгого времени без видимого изменения.

При более энергичном воздействии соляной кислоты на хлориды IV и V из первого получается практически нацело соль Пейроне, тогда как соединение V, принадлежащее к *транс*-ряду, дает в качестве единственного продукта реакции (кроме $N_2H_4 \cdot 2HCl$) хлорид II основания Рейзе.

Таким образом, мы возвращаемся к исходным веществам. Следовательно, формулы строения, приданные нами соединениям I, II, IV и V, в равной мере подтверждаются как реакциями их образования (синтетическими), так и реакциями разложения (аналитическими).

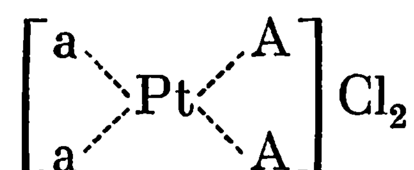


В только что рассмотренных реакциях еще один пункт заслуживает особого внимания.

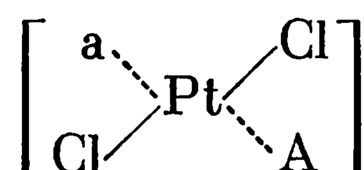
Исследованиями Иергенсена[10] на многих примерах установлено, что при действии соляной кислоты (или высокой температуры) на смешанные

[10] Jörgensen S. M., J. prakt. Chem., 1886, 33, 489.

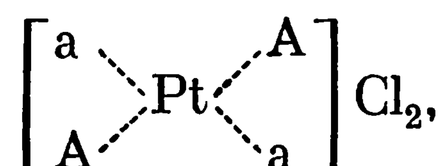
соединения ряда *цис* (мы пользуемся для их формулировки схемами Вернера)



(a — аммиак или органический амин, например этиламин; A — какой-либо другой амин, например пиридин) всегда получается смешанное же соединение общей формулы



Наоборот, когда подобной же обработке подвергаются смешанные соединения, имеющие конфигурацию *транс*

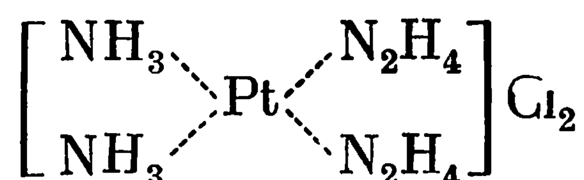


то реакция приводит к образованию смеси двух различных продуктов:



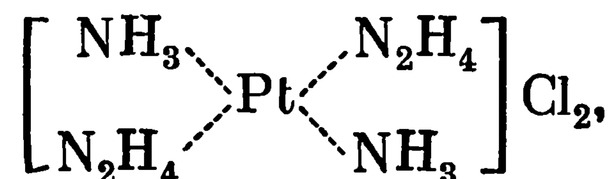
Вообще же можно сказать, что отщепление двух молекул A из соединений типа $[Pt4A]X_2$ всегда происходит в положении *транс*, а не *цис*.

Расщепление молекулы



соляной кислотой стоит в очевидном противоречии с этими правильностями, так как, во-первых, здесь не получается смешанного соединения, а во-вторых, образующийся продукт отвечает конфигурации *цис*.

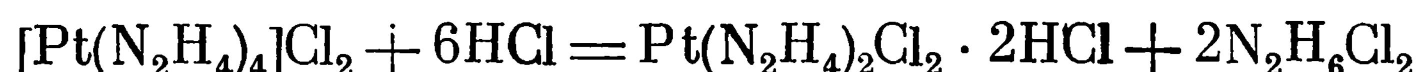
Что касается соединения



то его расщепление в меньшей степени отклоняется от нормы, так как здесь образуется один из продуктов, предвидимых теорией, именно имеющий конфигурацию *транс*. Некоторая аномалия заключается лишь в том, что другой возможный по теории продукт вообще не получается в заметных количествах. В обоих случаях отщепляется только гидра-

зин, но не аммиак. Последнее обстоятельство делает понятным и ход расщепления веществ I(IV). Очевидно, связь между гидразином и платиной много слабее, чем между платиной и аммиаком, а потому, несмотря на имеющуюся тенденцию к отщеплению в порядке *транс*, при гидразине неустойчивость его связи оказывает доминирующее влияние на ход реакции.

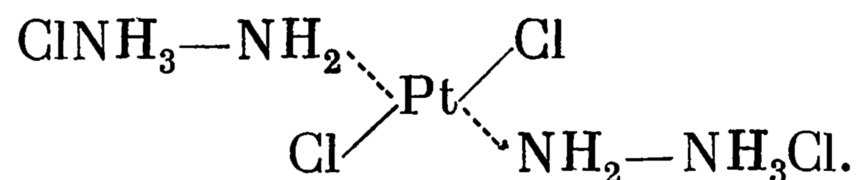
Обратимся теперь к хлориду $[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$. При действии на него соляной кислоты, по-видимому, также в первую стадию реакции получаются продукты присоединения, но изолировать их до сих пор не удалось, так как процесс быстро идет дальше. В результате получается соединение, окрашенное в бледно-желтый цвет и отвечающее составу $Pt(N_2H_4)_2Cl_2 \cdot 2HCl$. Таким образом, процесс его образования



$$[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2 + 6HCl = Pt(N_2H_4)_2Cl_2 \cdot 2HCl + 2N_2H_6Cl_2$$

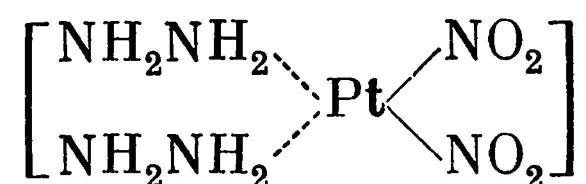
сопровождается отщеплением двух молекул гидразина и одновременным присоединением двух молекул хлористого водорода. Мы должны, следовательно, принять, что здесь накладываются друг на друга две реакции: присоединение, по всей вероятности, четырех молекул HCl и затем отщепление двух молекул гидразина. В результате получается соединение, аналогичное хлориду II основания Рейзе, но с присоединением двух молекул HCl.

Если допустить, что в данном случае отщепление гидразина протекает нормально, то окончательному продукту реакции должно принадлежать строение



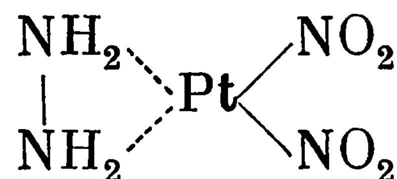
Недостаток материала до сих пор не позволил еще нам подробнее исследовать свойства и превращения этого интересного соединения.

Весьма интересные результаты были получены при действии гидразина на платонитрит калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$. Эта реакция, которая может быть с успехом проведена и в водном растворе, дает начало образованию бесцветного кристаллического соединения $Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2$, весьма характерного по внешнему виду и труднорастворимого в воде. И по составу и по свойствам соединение это должно быть отнесено к числу неэлектролитов, причем на основании условий его образования и присущих ему превращений ему следует приписать строение *цис*-динитродигидразиноплатины



При действии на него кислот (кроме соляной), например серной или уксусной, образуется новое вещество, почти нерастворимое в воде и также

бесцветное, но отвечающее иному составу: $PtN_2H_4(NO_2)_2$. Образование этого последнего соединения тоже сопровождается отщеплением одной молекулы гидразина. Возможно, что здесь мы имеем дело с первым представителем таких гидразиновых комплексов платины, в которых молекуле гидразина принадлежит не одно, а два координационных места и которым, следовательно, надо приписать циклическое строение

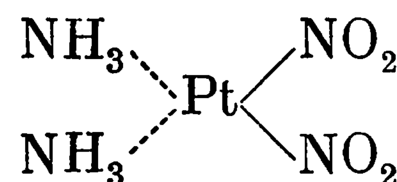


Если на *цис*-динитродигидразиноплатину действовать соляной кислотой, то происходит отщепление сразу обеих молекул гидразина с образованием кислоты $H_2[PtCl_2(NO_2)_2]$:



$$[Pt2N_2H_4(NO_2)_2] + 6HCl = [PtCl_2(NO_2)_2]H_2 + 2N_2H_6Cl_2.$$

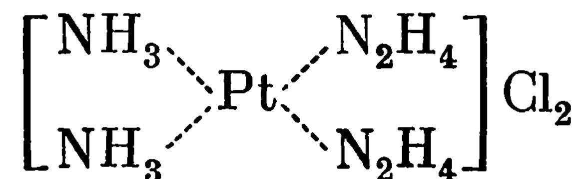
В этой кислоте обе нитрогруппы находятся в положении *цис*, так как аммиак при действии на нее дает *цис*-динитродиамминоплатину



Отсюда следует заключить, что и в исходном соединении $[Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2]$ нитрогруппы занимают положение *цис*, что и выражено в вышеприведенной формуле, которую мы приписали этому веществу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плато-*цис*-диамминдигидразинхлорид



Для получения этого соединения 1 г хлорида Пейроне растирают с 2 см^3 гидразингидрата. Присоединение гидразина совершается очень быстро и сопровождается саморазогреванием смеси. К образовавшейся густой жидкости, обыкновенно лишь слабо окрашенной в сероватый цвет, без промедления (иначе наступает выделение платины) приливают большой избыток (около 10 объемов) 95%-ного спирта. При этом выделяется маслянистый слой, при растирании палочкой через несколько минут застывающий в почти бесцветную кристаллическую массу. Последнюю несколько раз промывают на фильтре абсолютным спиртом, затем чистым эфиром и сушат в пустоте над фосфорным ангидридом. Анализ приготовленного таким образом препарата дал такие результаты:

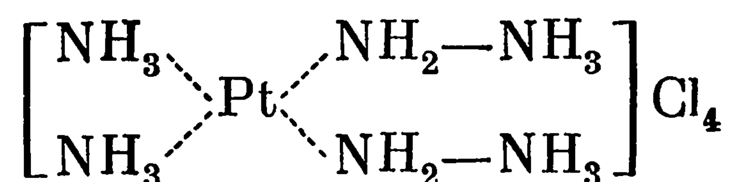
Навеска 0.1055 г: 0.0563 г Pt
» 0.1243 г: 25.7 см^3 N_2 (18°, 754 мм)
Найдено, %: Pt 53.36; N 23.57
$[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 53.57; N 23.07

Соединение это представляет собой белую кристаллическую массу, состоящую из мелких призмочек, чрезвычайно легко растворимую в воде, но почти нерастворимую в других растворителях, по крайней мере в наиболее употребительных. Из концентрированного водного раствора вещество вновь может быть выделено при помощи спирта. В твердом состоянии оно может быть сохраняемо без изменения в течение нескольких дней, но затем уже при обыкновенной температуре постепенно разлагается с выделением платиновой черни. В водном растворе разложение начинается уже через 15—20 мин спустя после приготовления, еще скорее — после прибавления щелочи, а при нагревании — почти моментально. Подобно хлористой соли, большинство других солей основания $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2](OH)_2$ по большей части отличаются легкой растворимостью в воде. Несколько труднее растворима иодистая соль $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]I_2$. Она осаждается из крепких растворов хлорида иодистым калием и может быть получена при кристаллизации из горячей воды в довольно крупных кристаллах.

Хлороплатинит $[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]PtCl_4$

Выделяется при действии K_2PtCl_4 на раствор хлористой соли в виде зеленоватого кристаллического осадка, легко изменяющегося при хранении.

Дихлоргидрат



Осаждается от прибавления соляной кислоты к раствору хлористой соли $Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2Cl_2$ в виде белой мелкокристаллической массы, довольно трудно растворимой в воде. Для анализа вещество было промыто спиртом, эфиром и высушено над фосфорным ангидридом.

Навеска 0.0687 г: 0.0302 г Pt
» 0.1161 г: 19.55 см^3 N_2 (18.9°, 753 мм)[1]
Найдено, %: Pt 43.96; N 19.09
$Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2Cl_2 \cdot 2HCl$. Вычислено, %: Pt 44.66; N 19.22

Дихлоргидрат по сравнению с исходной хлористой солью отличается значительно большей степенью прочности и может быть сохраняем без изменения в течение нескольких месяцев. При действии рассчитанного количества едкого натра обратно получается хлористая соль $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]Cl_2$.

Из водного раствора *цис*-дихлоргидрата K_2PtCl_4 осаждает хлороплатинит состава $\left[Pt(NH_3)_2\begin{matrix}N_2H_4\\ \\N_2H_5\end{matrix}\right]_2[PtCl_4]_3$ в виде мелких призматических кристаллов фиолетово-розового цвета с буроватым оттенком. Для анализа вещество, промытое холодной водой, в которой оно мало растворимо, было высушено над P_2O_5.

I. Навеска 0.0999 г: 0.0609 г Pt
II. » 0.1300 г: 0.0796 г Pt
I. » 0.1070 г: 10.1 см^3 N_2 (21.2°, 761.5 мм)
II. » 0.1166 г: 11.2 см^3 N_2 (23°, 758 мм)
» 0.1312 г: 0.0354 г Cl (определено титрованием)
N_2H_4 Найдено, %: Pt 60.96 (I); 61.23 (II); 10.71 (I); 10.74 (II)
$[Pt(NH_3)_2N_2H_5]_2[PtCl_4]_3$. Вычислено, %: Pt 61.08; N 10.53; Cl 26.62

При нагревании *цис*-диамминдигидразинхлорида или его дихлоргидрата с избытком соляной кислоты (1 объем HCl уд. веса 1.19 на 1 объем воды) первоначально бесцветная кристаллическая масса желтеет и реакция заканчивается в течение нескольких минут (аналогичная реакция с хлоридом I основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$ требует нагревания с HCl в течение многих часов).

Отделенный фильтрованием осадок, промытый водой, дал фильтрат, из которого от прибавления избытка соляной кислоты выделяется большое количество кристаллического осадка, по всем признакам (кристаллической форме, способности редуцировать феллингову жидкость, давать бензалазин и т. д.) оказавшегося хлористоводородным гидразином. Оставшийся на фильтре продукт, окрашенный в резко-желтый цвет, перекристаллизованный из горячей воды и высушенный до постоянного веса, дал при анализе результаты, отвечающие формуле $Pt2NH_3Cl_2$:

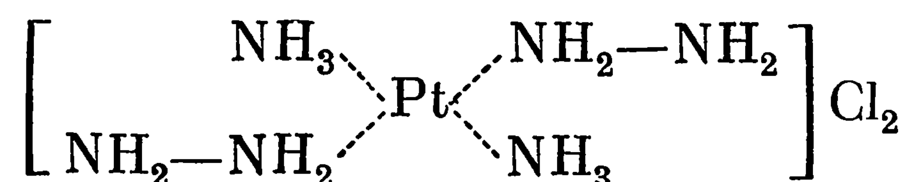
I. Навеска 0.1066 г: 0.0690 г Pt
II. » 0.1202 г: 0.0783 г Pt
» 0.1129 г: 9.55 см^3 N_2 (18°, 759 мм)
Найдено, %: Pt 64.72 (I); 65.14 (II); N 9.70
$[Pt2NH_3Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 65.06; N 9.33

Вещество это могло быть без труда идентифицировано с хлоридом Пейроне, ибо, с одной стороны, дает характерную реакцию с крепкой серной кислотой,[11] а с другой — при нагревании с избытком аммиака нацело переходит в раствор, образуя соль I основания Рейзе, из которой K_2PtCl_4 осаждает зеленую соль Магнуса.

---

[11] Чугаев Л. А., ЖРФХО, 1915, 47, 213.

Плато-*транс*-диамминдигидразинхлорид

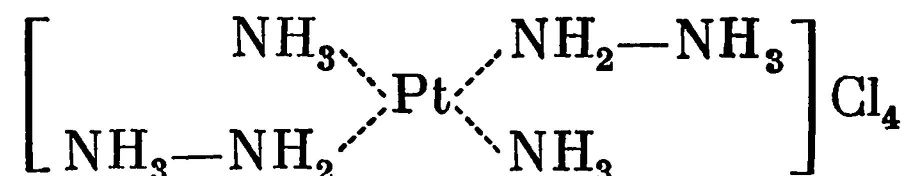


Получается из гидразингидрата и хлорида II основания Рейзе совершенно таким же образом, как и описанный выше изомерный хлорид *цис*-ряда. Только в данном случае по прибавлении спирта продукт реакции сразу выпадает в кристаллическом состоянии.

Навеска 0.0660 г: 0.353 г Pt
I. » 0.1080 г: 21.7 см^3 N_2 (20.1°, 767 мм)
II. » 0.1083 г: 21.55 см^3 N_2 (19°, 757.5 мм)
Найдено, %: Pt 53.48; N 23.00 (I); 22.71 (II)
$[Pt(NH_3)_2(N_2H_4)_2]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 53.57; N 23.07

Вещество кристаллизуется в мелких бесцветных иголочках, в воде легко растворяется, но заметно меньше, чем изомерное *цис*-соединение. Подобно последнему, из крепких растворов осаждается иодистым калием с образованием $[Pt2NH_3(N_2H_4)_2]_2[I_2$. С K_2PtCl_4 образует труднорастворимый хлороплатинит, окрашенный в розовый цвет, но быстро темнеющий от разложения.

Соляная кислота действует на *транс*-хлорид совершенно так же, как на *цис*-модификацию с образованием труднорастворимого бесцветного дихлоргидрата



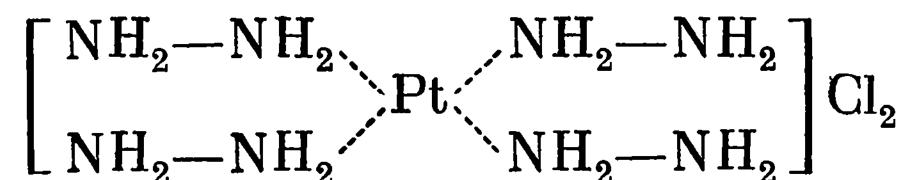
Навеска 0.0999 г: 0.0448 г Pt
» 0.1152 г 19.2 см^3 N_2 (18.5°, 756. 5мм)
» 0.1340 г: 0.1713 г AgCl
Найдено, %: Pt 44.85; N 19.01; Cl 32.73
$[Pt2NH_3(N_2H_5)_2]Cl_4$. Вычислено, %: Pt 44.66; N 19.22; Cl 32.44

Расщепление дихлоргидрата *транс*-ряда происходит уже при простом кипячении его с водой без прибавки HCl, следовательно, значительно легче, чем соответствующая реакция с *цис*-изомером. Что продуктом этого процесса является хлорид II основания Рейзе, вытекает из аналитических данных:

Навеска 0.1006 г: 0.0654 г Pt
» 0.1269 г: 10.6 см^3 N_2 (21°, 771.5 мм)
Найдено, %: Pt 65.01; N 9.60
$[Pt2NH_3Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 65.04; N 9.33

а также из отношения его к крепкой серной кислоте и к другим реагентам.

Платотетрагидразинхлорид



Раствор 1 г хлороплатинита трипропиламмония встряхивают с 2—2.5 см^3 гидразингидрата до исчезновения выделяющегося в первый момент розового кристаллического осадка, если нужно — при осторожном нагревании, затем прибавляют абсолютный спирт, отфильтровывают выпавший осадок с помощью насоса и промывают его спиртом и эфиром. Образующийся при этом трипропиламмоний, а также избыток гидразина остаются в растворе, а осадок представляет собой чистый хлорид тетрагидразинового соединения.

Навеска 0.1304 г: 0.0640 г Pt
» 0.1165 г: 29.4 см^3 N_2 (20.5°, 755 мм)
» 0.1236 г: 0.0932 г AgCl
Найдено, %: Pt 49.08; N 28.46; Cl 18.60
$[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 49.51; N 28.42; Cl 18.00

То же самое соединение, как уже было упомянуто выше, может быть получено при дайствии гидразина на комплексные соединения, образуемые $PtCl_2$ с органическими сульфидами $Pt2R_2SCl_2$ и $Pt(R—S—(CH_2)_n—S—R)Cl_2$. Так, при очень осторожном нагревании 1 г соединения $Pt(C_2H_5S—(CH_2)_2—SC_2H_5)Cl_2$ с несколькими кубическими сантиметрами гидразингидрата сначала вещество переходит в раствор, затем жидкость мутится от выделяющегося дисульфида. Хлорид $[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$ и в этом случае может быть осажден и получен в твердом состоянии прибавлением избытка абсолютного спирта.

Навеска 0.0984 г: 0.0490 г Pt
Найдено, %: Pt 49.79
$[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 49.51

Полученное тем или другим способом вещество представляет собой бесцветные микроскопические иглы или призмы. От следов выделившейся платины оно, впрочем, может быть окрашено в сероватый цвет. В воде очень легко растворимо, но нерастворимо в спирте и эфире. В сухом состоянии вещество постоянно лишь в течение нескольких дней, а затем начинает разлагаться с выделением платины. Еще скорее разложение происходит в растворе, а в присутствии щелочи — почти моментально.

В свежеприготовленном растворе хлористой соли K_2PtCl_4 осаждает труднорастворимый хлороплатинит мясо-красного цвета.

В крепких растворах дает также осадок иодистый калий, образуя сравнительно трудно растворимый иодид $[Pt(N_2H_4)_4]I_2$ в виде шелковистых иголочек.

Навеска (высушенного над P_2O_5 вещества) 0.1010 г: 0.0343 г Pt
» 0.1129 г: 18.8 см^3 N_2 (17.5°, 759.5 мм)
Найдено, %: Pt 33.96; N 19.18
$[Pt(N_2H_4)_4]I_2$. Вычислено, %: Pt 33.82; N 19.40

Большинство других солей комплексного основания $[Pt(N_2H_4)_4](OH)_2$ весьма легко растворимы в воде.

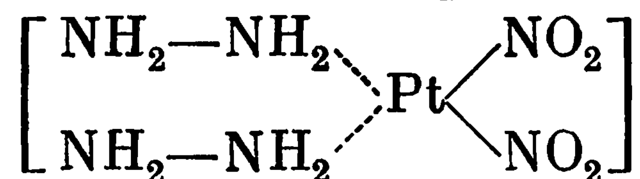
К раствору 1 г хлористой соли $[Pt(N_2H_4)_4]Cl_2$ было прибавлено несколько капель крепкой соляной кислоты. При этом наблюдалось выпадение белого, по-видимому, кристаллического осадка, который, однако, быстро исчезал. Вместе с тем раствор окрашивался в бледно-желтый цвет. От прибавления равного объема крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19) из раствора выпало большое количество пластинчатых кристаллов, окрашенных в соломенно-желтый цвет. Перекристаллизованное из возможно меньшего количества горячей воды, в которой оно легко растворимо, и высушенное посредством отжимания под прессом вещество дало при анализе результаты, довольно близко отвечающие формуле $Pt(N_2H_4)_2Cl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$:

I. Навеска 0.0995 г: 0.0444 г Pt
II. » 0.1045 г: 0.0465 г Pt
III. » 0.1060 г: 0.0472 г Pt
» 0.1013 г: 11.75 см^3 N_2 (21.5°, 765 мм)
» 0.1060 г: 0.1373 г AgCl

Найдено, %: Pt 44.62 (I); 44.49 (II); 44.55 (III); N 13.13; Cl 32.03

$Pt(N_2H_4)_2Cl_2 \cdot 2HCl \cdot 2H_2O$. Вычислено, %: Pt 44.64; N 12.79; Cl 32.30

цис-Динитродигидразинплатина



2 г платинитрита калия были растворены при нагревании в 15 см^3 воды, и к охлажденному раствору прибавлено 2 см^3 гидразингидрата. При этом сейчас же начинается выпадение бесцветного крупнокристаллического осадка, количество которого скоро перестает увеличиваться. Отфильтрованный и промытый холодной водой, он уже достаточно чист. Его можно для дальнейшей очистки еще осторожно перекристаллизовать из горячей воды. Выход 1.5 г.

Навеска 0.0971 г: 0.0539 г Pt
» 0.1029 г: 0.0570 г Pt
» 0.0996 г: 20.55 см^3 N_2 (20°, 767 мм)

Найдено, %: Pt 55.50, 55.39; N 23.71

$[Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2]$. Вычислено, %: Pt 55.58; N 23.91

Вещество представляет собой бесцветные кристаллики с перламутровым блеском, труднорастворимые в холодной воде. При нагревании оно взрывает. При хранении через несколько дней начинает сереть, но разложение наступает заметно медленнее, нежели у других описанных выше платиновых соединений, содержащих гидразин (кроме продуктов присоединения кислот).

Если предыдущее соединение облить водой и по каплям добавлять разбавленной серной, азотной или уксусной кислоты, то кристаллы

сейчас же утрачивают свой блеск, делаются матовыми и постепенно исчезают, а вместе с тем начинает выделяться аморфный осадок, внешний вид которого не зависит от природы взятой кислоты.

Анализ этого осадка, высушенного в эксикаторе над серной кислотой, дал такие результаты (препарат получен при помощи серной кислоты):

Навеска 0.1012 г: 0.0619 г Pt
» 0.0988 г: 15.55 $см^3$ N_2 (20°, 745 мм)
» 0.1012 г: 15.7 $см^3$ N_2 (23°, 754 мм)
Найдено, %: Pt 61.16; N 17.55; 17.25
$PtN_2H_4(NO_2)_2$. Вычислено, %: Pt 61.15; N 17.54

Близкие цифры получились и при анализе препаратов, приготовленных при помощи других кислот.

Если одно из соединений $Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2$ или $PtN_2H_4(NO_2)_2$ обработать крепкой соляной кислотой, нагрев до кипения, то все переходит в раствор, который окрашивается в желтый цвет, причем заметно выделение газа.

От прибавления к полученной жидкости хлорида I основания Рейзе выпадает обильный кристаллический осадок, состоящий из красивых иголочек оранжевого цвета.

Анализ их дал следующие результаты:

Навеска 0.1005 г: 0.0631 г Pt
» 0.1022 г: 12.05 $см^3$ N_2 (20.9°, 756 мм)
» 0.1056 г: 0.0665 г Pt
» 0.1040 г: 12.3 $см^3$ N_2 (23°, 768 мм)

(Первые два анализа относятся к продукту, полученному из $Pt(N_2H_4)_2(NO_2)_2$, последние — к продукту из $PtN_2H_4(NO_2)_2$).

Найдено, %: Pt 62.78; 62.97; N 13.34, 13.61
$[Pt(NH_3)_4Pt(NO_2)_2Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 62.83; N 13.52

Кристаллическое соединение, совершенно идентичное с предыдущим по всем признакам, было получено в контрольном опыте при сливании растворов хлорида I основания Рейзе и $[Pt(NO_2)_2Cl_2]K$. Анализ:

Навеска 0.1048 г: 0.0659 г Pt, что отвечает содержанию Pt 62.88%.

II. О ГИДРОКСИЛАМИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ [12]

(Совместно с И. И. Черняевым)

Соединения, содержащие одновременно платину и гидроксиламин в своем составе, были открыты около 30 лет тому назад Лоссеном[13] и вслед затем более подробно исследованы его учеником Александером.[14]

Много лет спустя относящиеся сюда соединения были вновь описаны Уленгутом,[15] не знавшим о работах своих предшественников, но его опыты

[12] См. комментарии, с. 453 наст. изд. — *Прим. ред.*
[13] Lieb. Ann., 1871, **160**, 242.
[14] Lieb. Ann., 1888, **246**, 239.
[15] Lieb. Ann., 1900, **311**, 120.

не прибавили почти ничего нового к тому, что уже было ранее установлено Лоссеном и Александером.

Названными исследователями было показано, что гидроксиламин, подобно аммиаку, способен, сочетаясь с солями двухвалентной платины PtX_2, образовывать комплексные соединения и что по составу и по многим свойствам соединения эти аналогичны давно известным платиниакам.

При действии свободного гидроксиламина на хлороплатинит калия получается бесцветная хлористая соль $[Pt(NH_2OH)_4]Cl_2$, аналогичная соли I основания Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$, подобно этой последней при обменном разложении с хлороплатинитом калия дающая аналог зеленой соли Магнуса $[Pt(NH_2OH)_4PtCl_4$, окрашенный в сиреневый цвет, а при нагревании с соляной кислотой теряющая половину своего гидроксиламина и переходящая в оранжево-желтое соединение $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, аналогичное хлориду II основания Рейзе. В свою очередь, оранжевый хлорид при известных условиях присоединяет 2 молекулы аммиака, образуя бесцветное соединение смешанного типа $[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2$ с K_2PtCl_4, выделяющее зеленый осадок хлороплатинита $\left[Pt{}^{2NH_3}_{(NH_2OH)_2}\right]PtCl_4$.

Приведенные наблюдения, которыми, в сущности, исчерпывается почти все известное об интересующих нас соединениях, свидетельствуют о том, что в этих соединениях гидроксиламин играет роль, весьма близкую к роли аммиака. При всем том присутствие гидроксиламина накладывает и свою собственную, притом довольно резкую, печать на некоторые свойства образуемых ими комплексов. Особенно бросаются в глаза почти полная нерастворимость свободного основания $Pt(NH_2OH)_4(OH)_2$ в воде и отсутствие у него щелочных свойств — признаки, резко отличающие это соединение от I основания Рейзе $Pt(NH_3)_4(OH)_2$, к которому оно столь близко по составу и многим превращениям.

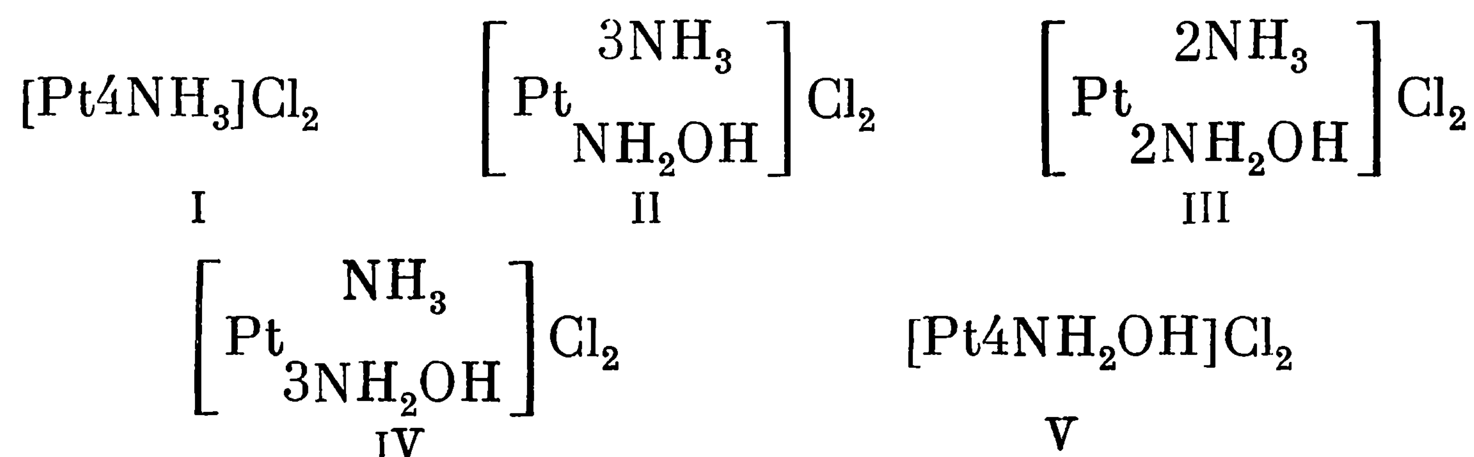
Указанные особенности гидроксиламина как компонента комплексных соединений позволяют ожидать интересных и важных в теоретическом отношении результатов от более подробного изучения той группы тел, о которых работы Лоссена, Александера и Уленгута дают лишь краткие сведения скорее предварительного характера.

В настоящей работе мы остановились ближайшим образом на смешанных соединениях, заключающих одновременно аммиак и гидроксиламин, и на изучении возможных для них, но до сих пор неизвестных случаев изомерии.

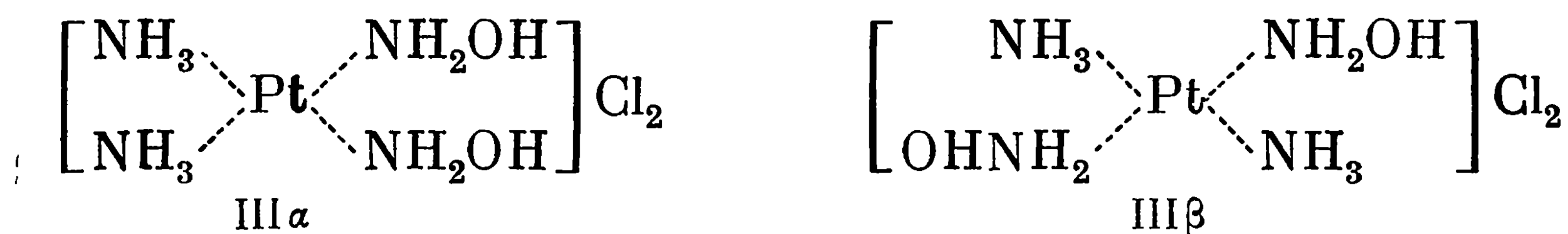
При этом особенное внимание было обращено на те реакции взаимного перехода отдельных комплексов друг в друга, которые могут служить для определения химического строения каждого из рассматриваемых соединений. В этом последнем отношении мы старались по возможности приблизиться к той степени полноты и убедительности, с которой в органической химии определяется строение углеродистых соединений.

Если, исходя из какой-либо соли I основания Рейзе, например из хлорида $[Pt4NH_3]Cl_2$, постепенно замещать аммиак гироксиламином, то по-

лучится следующий ряд соединений, отвечающих одному и тому же координационному типу $[Pt4A]X_2$:



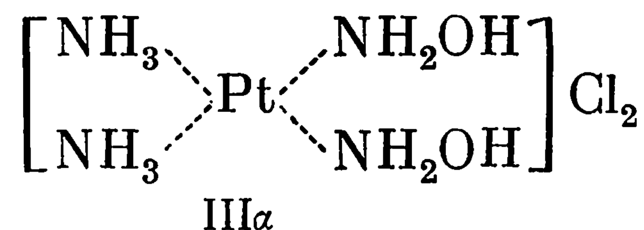
Кроме того, для соединения, отвечающего формуле III, известные аналогии, а также теоретические соображения позволяют предвидеть существование двух изомеров, которым, по А. Вернеру, следует приписать следующие стереохимические конфигурации:



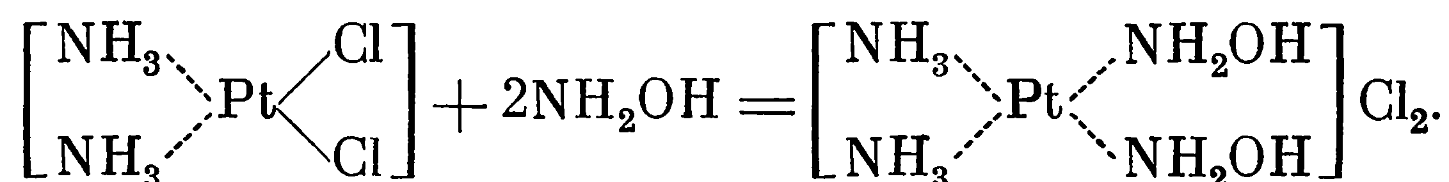
Из всех этих соединений, кроме давно известной соли I основания Рейзе (I), благодаря работам Лоссена, Александера, Уленгута известно еще соединение V и, может быть, IIIβ. Соединения II, IIIα и IV до сих пор не были приготовлены.

Из нижеследующего будет видно, что нам удалось не только воспроизвести все недостающие звенья этого рода, но и выяснить их естественную филиацию и химическое строение, насколько это вообще возможно при современном состоянии наших знаний о химической природе комплексных соединений.

Остановимся сначала на изомерных рядах, отвечающих формулам IIIα и IIIβ. Представителем первого из них может служить *цис*-диаммин-дигидроксиламинплатохлорид

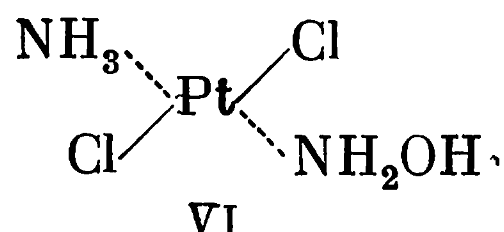


Это соединение легко получается присоединением свободного гидроксиламина к хлориду Пейроне:



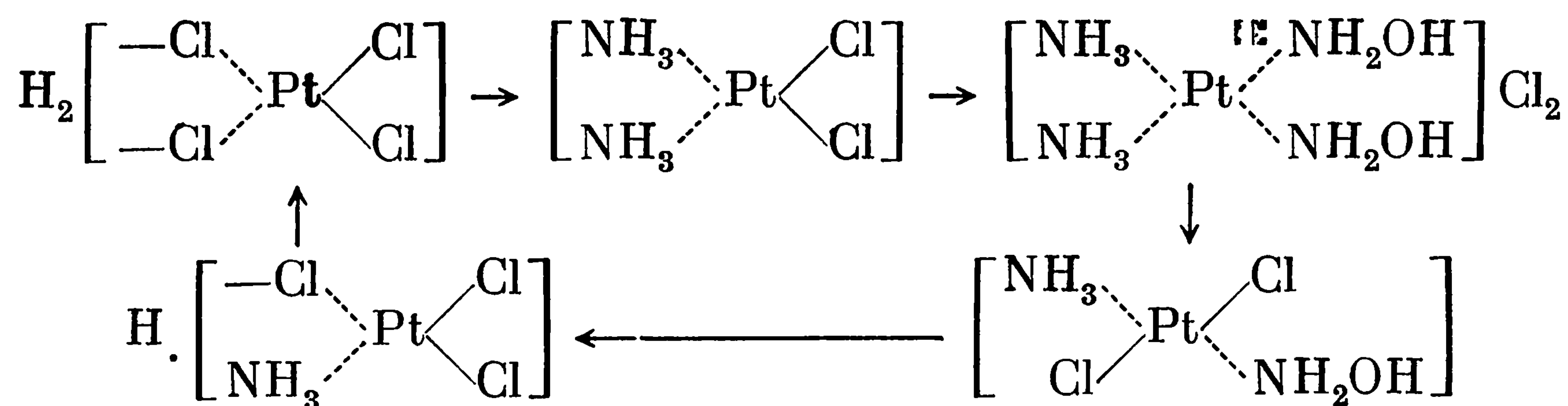
Оно дает кристаллический хлороплатинит сиренево-фиолетового цвета и характеризуется бесцветным двухвалентным катионом $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]^{++}$.

Строение этого хлорида, уже вытекающее из способа его образования, подтверждается также результатами его деградации (последовательного разрушения). Последняя протекает вполне нормально при действии соляной кислоты и приводит через отщепление двух молекул гидроксиламина к образованию смешанного соединения,[16]

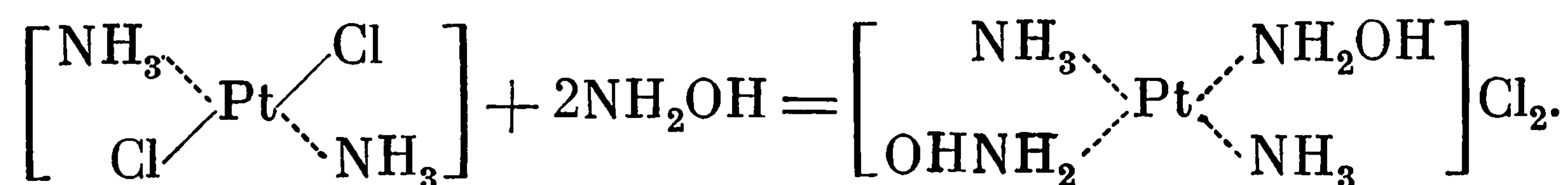


окрашенного в чисто-желтый цвет. Если принять во внимание результаты подробных исследований Иергенсена[17] над смешанными платозаминовыми соединениями, то следует признать, что такое отношение хлорида $[Pt(NH_3)_2(NH_2OH)_2]Cl_2$ свидетельствует о его *цис*-конфигурации, следовательно, о правильности принятой для него формулы IIIα.

При более продолжительном действии HCl на хлориды IIIα и VI отщепляется сначала гидроксиламин с образованием кислоты Косса $H[PtNH_3Cl_3]$, а затем и аммиак с образованием кислоты H_2PtCl_4, отвечающий хлороплатинитам. Если принять во внимание, что соль Пейроне, послужившая исходным материалом для получения хлорида IIIα, сама может быть получена при действии аммиака на H_2PtCl_4 и на растворимые хлороплатиниты, то станет ясно, что процессы синтеза и последовательной деградации соли IIIα образуют замкнутый цикл:



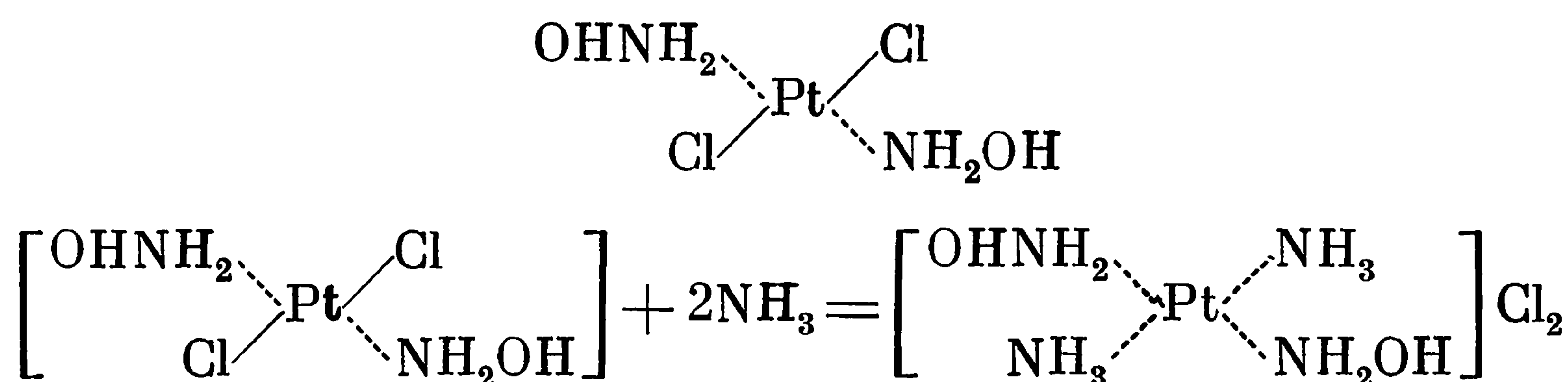
Подобно тому как хлорид IIIα может быть получен присоединением гидроксиламина к соли Пейроне, его *транс*-изомер IIIβ образуется путем аналогичной реакции из хлорида II основания Рейзе:



Тот же хлорид может быть получен еще иным путем, при действии жидкого аммиака (в отсутствие воды) на *транс*-дигидроксиламинплатохлорид:

[16] Здесь, по-видимому, вкралась ошибка. В тексте вместо «двух молекул гидраксиламина» должно быть «молекул аммиака и гидроксиламина». — *Прим. ред.*

[17] J. prakt. Chem., 1886, 33, 489.



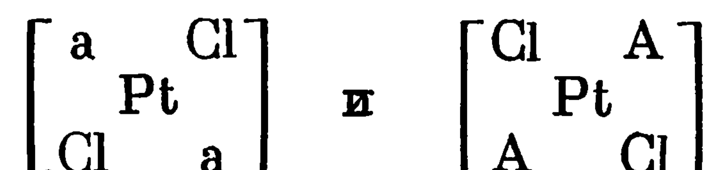
По-видимому, тот же *транс*-хлорид, но только в нечистом состоянии (см. экспериментальную часть) имел уже в руках Александер, получавший его при второй из только что упомянутых реакций, но в присутствии воды.

Хлорид IIIβ характеризуется двухвалентными ионами $\left[Pt_2 \begin{matrix} 2NH_3 \\ NH_2OH \end{matrix}\right]^{++}$.

С K_2PtCl_4 он образует труднорастворимый хлороплатинит зеленого цвета. Существенно различно по сравнению с изомерным хлоридом IIIα протекает для него деградация при нагревании с соляной кислотой.

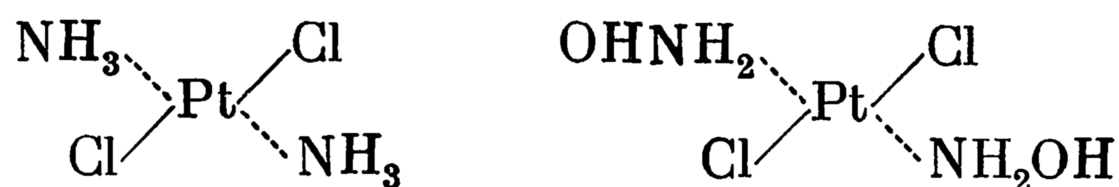
В данном случае, кроме хлористоводородного гидроксиламина, единственным продуктом реакции является хлорид II основания Рейзе.

По исследованиям Иергенсена,[18] отщепление аммиака и аминов из смешанных соединений типа $\left[\begin{matrix} a & & A \\ & Pt & \\ A & & a \end{matrix}\right]Cl_2$ (*транс*) всегда ведет к образованию смеси двух простых соединений



Таким образом, расщепление хлорида IIIα под влиянием соляной кислоты в общем протекает нормально и подтверждает конфигурацию *транс*, принятую нами для этого соединения. Уклонение от нормы выражается лишь в том, что расщепление в нашем случае происходит односторонне.

Из двух возможных продуктов реакции



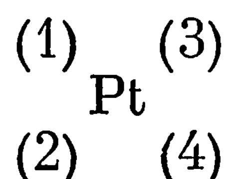
фактически получается только первый, другой же или вовсе не образуется, или образуется в исчезающе малых количествах.

Если принять во внимание, что при аналогичных процессах расщепления на других объектах оба продукта реакции далеко не всегда образу-

[18] J. prakt. Chem., 1886, 33, 489.

ются хотя бы приблизительно в равных количествах, то станет ясно, что наблюдаемое уклонение не касается существа дела, находя себе достаточное объяснение в неодинаковой прочности, с которой платина удерживает гидроксиламин и аммиак.

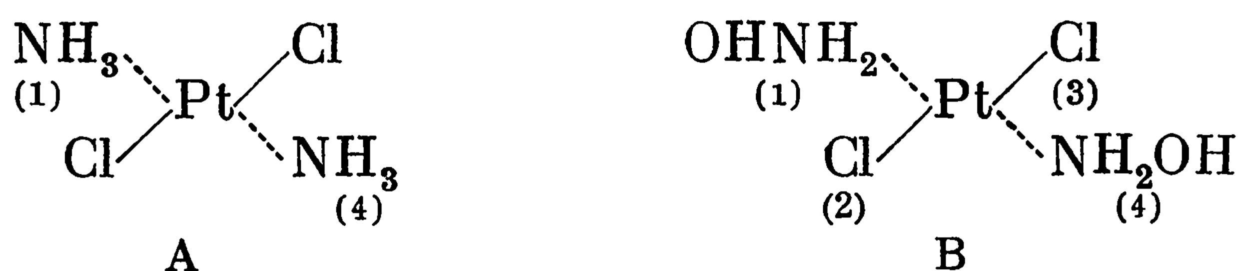
Только что описанные превращения соединений, отвечающих конфигурации *цис*, заслуживают особого интереса еще и потому, что позволяют провести на чисто неорганических объектах доказательство того положения, что в комплексном радикале типа



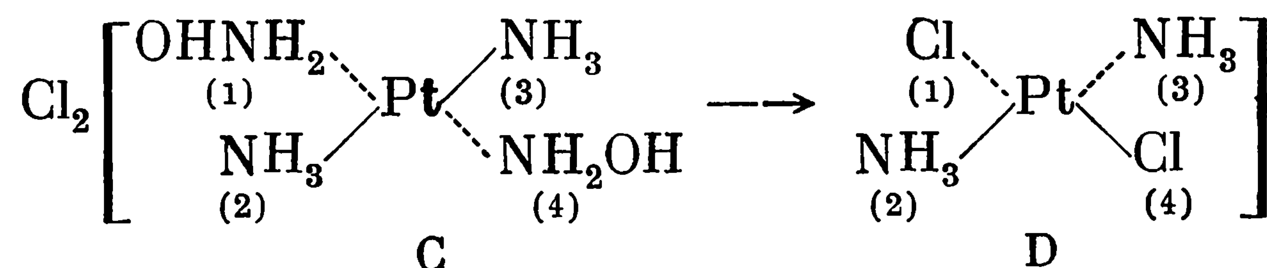
(в котором цифрами условно обозначены четыре координационных места) имеются две пары координационных мест, между собою равноценных: (1, 4)=(2, 3).

Если принять во внимание близкую аналогию, существующую между хлоридом II основания Рейзе и гидроксиламиновым соединением $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, проявляющуюся и в способах их образования и в ряде свойств, то придем к заключению, что по своему строению и по конфигурации в соответствии с теорией Вернера они должны быть идентичны.

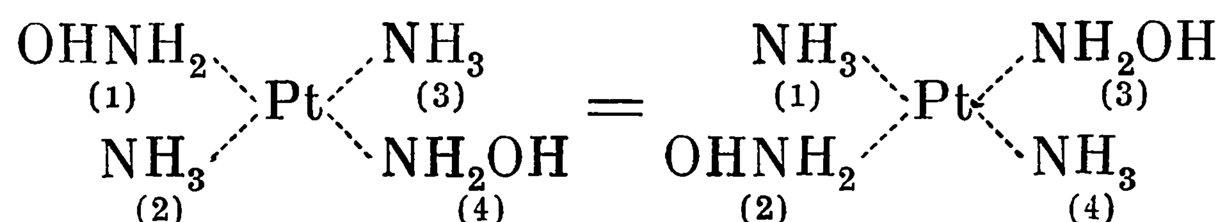
Если поэтому в хлориде Рейзе молекулы аммиака занимают, скажем, положение 1,4, то то же положение 1,4 должны занимать и молекулы гидроксиламина в соединении $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$:



Но гидроксиламиновое соединение B переходит, фиксируя аммиак, в тело, отвечающее схеме C, которое, в свою очередь, отщепляя NH_2OH, дает вещество D:

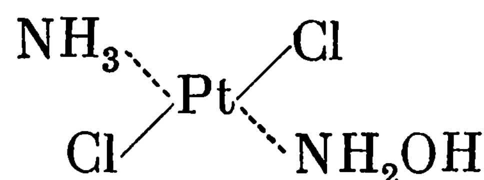


Мы знаем, что соединение D есть хлорид II основания Рейзе и, следовательно, тождественно с A, но положение, занимаемое молекулами аммиака, здесь иное: 2, 3 вместо 1,4. Тождество этих соединений заставляет нас заключить о симметрии или равноценности пар 1,4 и 2,3. К тому же заключению приводит нас и тождество соединений, получаемых присоединением аммиака к комплексу $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, с одной стороны, и гидроксиламина к хлориду II основания Рейзе — с другой.

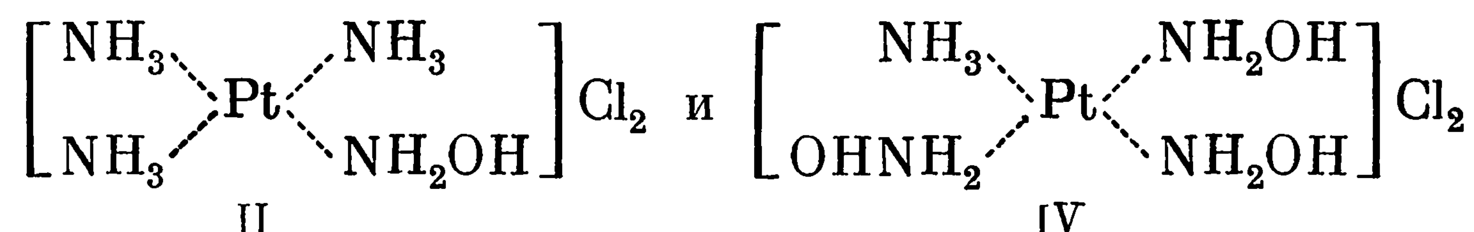


Аналогичные факты (тождественность продуктов присоединения, независимо от порядка такового) для комплексных соединений, содержащих **органические амины** в своем составе, были установлены еще классическими работами Иергенсена.[19]

Смешанное соединение (VI)



является удобным исходным материалом для получения двух остальных недостающих членов нашего ряда:

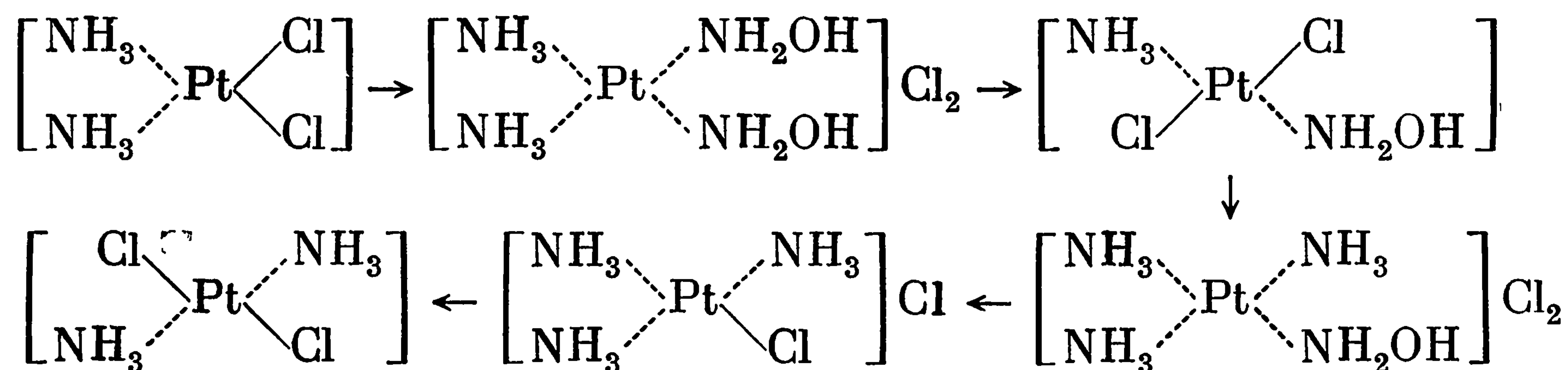


Трехаммиачное соединение II удобнее всего получается действием на соединение VI сжиженным аммиаком в отсутствие воды. Кроме этого способа образования, строение его определяется подвижностью обоих атомов хлора, способностью комплекса $[Pt(NH_3)_3NH_2OH]$ функционировать в качестве самостоятельного двухвалентного катиона, для которого характерен, например, зеленый хлороплатинит $[Pt(NH_3)_3NH_2OH]PtCl_4$, и, наконец, результатами, которые были получены при действии на данное соединение соляной кислоты. Последняя реакция приводит к отщеплению молекулы гидроксиламина и к образованию соли Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$, которая, в свою очередь, может быть переведена в характерный малорастворимый хлороплатинит $[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4$.

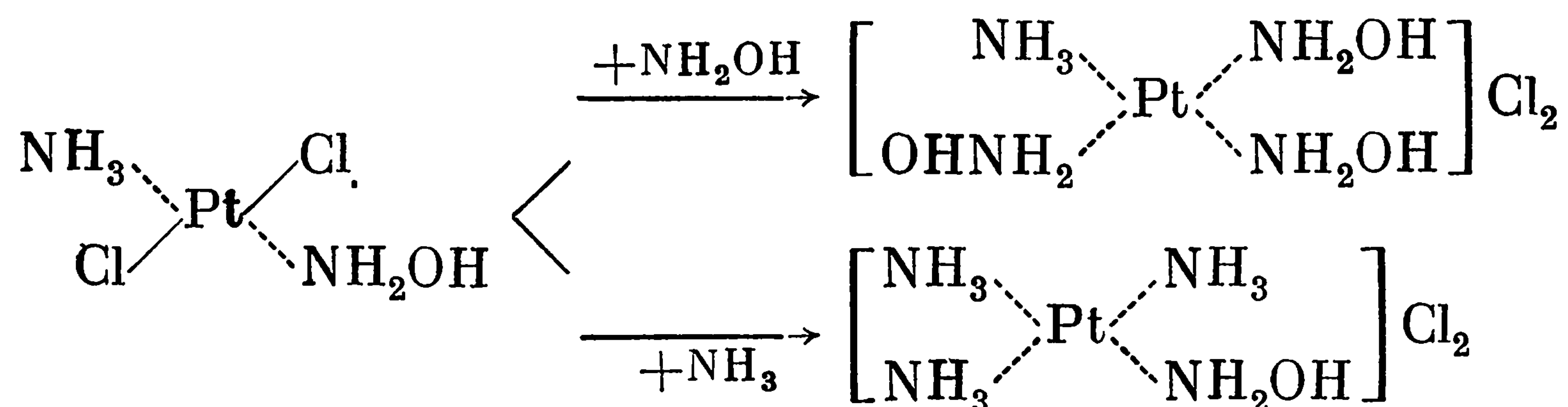
Интересно отметить, что и в этом случае сказывается меньшая прочность связи платина — гидроксиламин по сравнению со связью платина—аммиак. При дальнейшем воздействии соляной кислоты на соль Клеве получается хлорид II основания Рейзе, а потому в итоге мы можем осуществить процесс изомеризации *цис*-дихлородиамминплатины в соответствующее *транс*-соединение через следующие промежуточные продукты:

---

[19] Jörgensen S. M., J. prakt. Chem., N. F., 1886, 33, 489.



Так же легко, как трехаммиачное соединение II, из смешанного хлорида VI может быть получено — на этот раз при действии свободного гидроксиламина — трехгидроксиламиновое соединение IV, строение которого непосредственно вытекает из самого способа его образования



и подтверждается подвижностью в нем обоих атомов хлора, получением хлороплатинита $[PtNH_3(NH_2OH)_3]PtCl_4$ и т. д.

В прилагаемых двух таблицах сопоставлены некоторые свойства полученных нами смешанных аммиачногидроксиламиновых соединений платины.

Обращает на себя внимание правильное уменьшение молекулярной электропроводности хлористых солей по мере замещения аммиака гидроксиламином, а также постепенность в изменении цвета соответствующих хлороплатинитов и отчасти хлоропалладитов в твердом состоянии. Для хлороплатинитов совершенно ясно сказывается переход от зеленого цвета соли Магнуса к сиреневому цвету соединения $[Pt4NH_2OH]PtCl_4$. Изомерные соединения, отвечающие смешанным основаниям состава $[Pt2NH_3(NH_2OH)_2](OH)_2$, дают хлороплатиниты и хлоропалладиты, окрашенные в различные цвета, притом для тех и других оттенок цвета изменяется в одном и том же порядке.

Как общий вывод из сопоставления свойств комплексных оснований ряда $[Pt(NH_3)_n(NH_2OH)_{4-n}](OH)_2$ следует признать, что введение хотя бы одной молекулы NH_3 вместо гидроксиламина в частицу $[Pt4NH_2OH](OH)_2$ коренным образом изменяет свойства этой последней: совершенно утрачивается характерная особенность четырехгидроксиламинового комплекса — трудная растворимость в воде, способность давать труднорастворимый карбонат, оксалат, фосфат и т. д.; утрачивается, таким образом, аналогия с основаниями типа гидрата окиси магния.

Было бы весьма интересно исследовать более тщательным образом сравнительную силу смешанных аммиачногидроксиламиновых оснований,

Таблица 1

Некоторые свойства солей общей формулы $[Pt(NH_3)_n(NH_2OH)_{4-n}]X_2$

Реагенты	Вещества		
	$\left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}NH_2OH\\NH_2OH\end{matrix}\right]Cl_2$	$\left[\begin{matrix}NH_3\\OHNH_2\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}NH_2OH\\NH_3\end{matrix}\right]Cl_2$	$\left[\begin{matrix}OHNH_2\\OHNH_2\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}NH_2OH\\NH_2OH\end{matrix}\right]Cl_2$
Едкие щелочи и аммиак	Нет реакции	Нет реакции	Белый осадок свободного основания
Углекислые щелочи	То же	То же	Белый осадок, очень тонкие иглы, растворимые в кислоте (уксусной)
K_2PtCl_4	Осадок фиолетово-красного цвета; иглы, собранные в сростки, растворимые в горячей воде	Зеленый осадок — длинные иглы, сравнительно хорошо растворимые в горячей воде	Сиреневый осадок; иглы, сравнительно легко растворимые в горячей воде
Na_2PtCl_6	Красно-фиолетовый осадок хлороплатинита *	Зеленый осадок хлороплатинита *	Сиреневый осадок хлороплатинита *
Na_2OsCl_6 в не слишком слабом растворе	Красный осадок буровато-оранжевого цвета; пластинки или таблицы	Осадок буровато-оранжевого цвета; иглы и призматические сростки	Не осаждает
Соляная кислота при нагревании	Дает соединение $\left[\begin{matrix}OHNH_2\\Cl\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}Cl\\NH_3\end{matrix}\right]$	Нацело переходит в хлорид II основания Рейзе	Дает соединение $\left[\begin{matrix}OHNH_2\\Cl\end{matrix}>Pt<\begin{matrix}Cl\\NH_2OH\end{matrix}\right]$
Аммиачный раствор медного купороса	Обесцвечивание; на воздухе образование зеленоватого осадка, дающего с HCl соль Пейроне	Обесцвечивание	Обесцвечивание
$K_2C_2O_4$	Не осаждает	Не осаждает	Обильный кристаллический осадок (иголочки), труднорастворимый даже при нагревании
Na_2HPO_4	То же	То же	Обильный мелкокристаллический осадок белого цвета
$Na_4P_2O_7$	Белый осадок, растворимый в избытке реактива	Белый аморфный осадок, от прибавления избытка реактива сначала делающийся кристаллическим, затем растворяющийся	Белый аморфный осадок, делающийся кристаллическим от прибавления избытка реактива, но при этом не растворяющийся

* Хлороплатинит образуется из хлороплатината по реакции типа $[PtA_4]Cl_2 + Na_2PtCl_6 = [PtA_4Cl_2]PtCl_4 + 2NaCl$. — *Прим. ред.*

Таблица 2

Свойства солей общей формулы $[Pt(NH_3)_n(NH_2OH)_{4-n}]X_2$

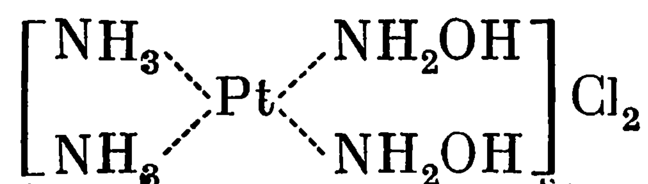
Формула	Растворимость хлористой соли (X = Cl) на 100 г 71.4%-ного спирта	Молекулярная электропроводность хлористой соли ($t = 25°$; $V = 1000$ л)	Цвет хлороплатинита в твердом состоянии	Цвет хлоропалладита в твердом состоянии
$[Pt4NH_3]X_2$	—	261	Зеленый (соль Магнуса)	—
$\left[Pt^{3NH_3}_{NH_2OH}\right]X_2$	1.36	—	Зеленый	—
$\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ OHNH_2 & & NH_3\end{matrix}\right]X_2$	0.136	251	Темно-зеленый	Оливково-зеленый
$\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_2OH\end{matrix}\right]X_2$	0.22	246	Красно-фиолетовый	Нечистый красноватый
$[PtNH_3(NH_2OH)_3]X_2$	0.96	240	Сиреневый	Красновато-фиолетовый
$[Pt(NH_2OH)_4]X_2$	0.28	—	То же	—

а также влияние, которое оказывает замещение гидроксиламина другими аналогичными молекулами, например аминов.

Один из подобных опытов — с пиридином, описан ниже. При действии на *транс*-соединение $[Pt2NH_2OHCl_2]$ пиридина было получено смешанное соединение $[Pt2NH_2OH2Py]Cl_2$. Соответствующее ему основание не обнаружило, однако, каких-либо резких отличий от аммиачногидроксиламиновых комплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плато-*цис*-диамминдигидроксиламинхлорид



$$\left[\begin{matrix}NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ NH_3 & & NH_2OH\end{matrix}\right]Cl_2$$

Для получения этого соединения к 1 г хлорида Пейроне прибавляют 0.6 г хлористоводородного гидроксиламина, 3.5 см^3 10%-ного NaOH, 7 см^3 воды и при энергичном встряхивании нагревают до растворения всей взятой в реакцию соли Пейроне. По охлаждении выделяется обильный белый осадок, который перекристаллизовывается из разбавленной соля-

ной кислоты и после промывания спиртом и эфиром высушивается на воздухе.

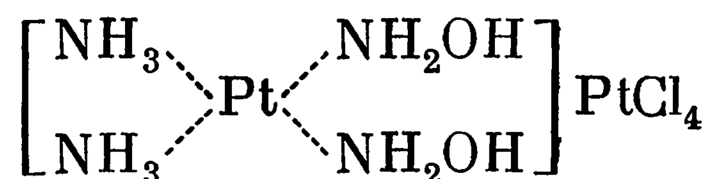
0.1256 г вещества дали 0.0666 г Pt при прокаливании
0.2333 г » » 0.1855 г AgCl
0.1832 г » » 21.5 см^3 N_2 (20.2°, 775.5 мм)
Найдено, %: Pt 53.01; Cl 19.67; N 15.32
$[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 53.27; Cl 19.37; N 15.30

Бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде. Из горячей воды выделяется в иголочках. Оба атома хлора ионизированы и осаждаются ляписом. Раствор имеет нейтральную реакцию.

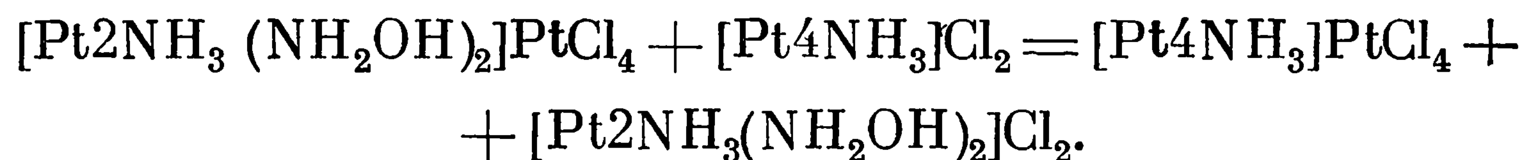
Молекулярная электропроводность, измеренная в водном растворе при 25°, вполне укладывается в пределы, установленные Вернером для электролитов, распадающихся на один двухвалентный комплексный и на два одновалентных простых иона:

V	125	250	500	1000
μ	226	232	239.5	246

Хлороплатинит



Выделяется при смешении раствора 0.65 г предыдущего в 5 см^3 воды с 0.8 г хлороплатинита калия в том же количестве воды в виде красно-фиолетовых игл; последние могут быть осторожно перекристаллизованы из теплой воды, в которой растворяются значительно легче, нежели зеленая соль Магнуса. Из такого раствора магнусова соль выделяется при действии солей I основания Рейзе, чем подтверждается наличность иона $PtCl_4^{--}$.



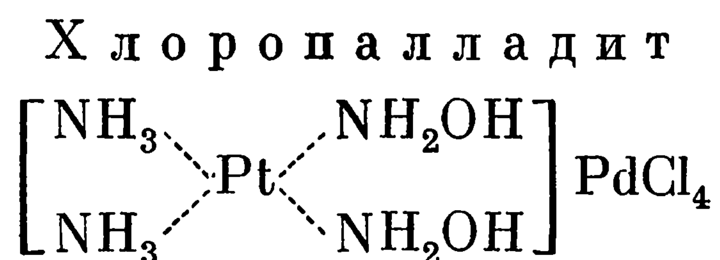
$$[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3]PtCl_4 + [Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2.$$

0.1724 г вещества дали 0.1063 г Pt
0.2870 г » » 0.2589 г AgCl
0.1822 г » » 8.85 см^3 N_2 (20.2°, 774 мм)
Найдено[20], %: Pt 61.65; Cl 22.31
$[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 61.75; Cl 22.43

---

[20] Данные о найденном и вычисленном содержании Pt и Cl впервые приведены при издании избранных трудов Л. А. Чугаева (Избр. тр., т. I, с. 509) — *Прим. ред.*

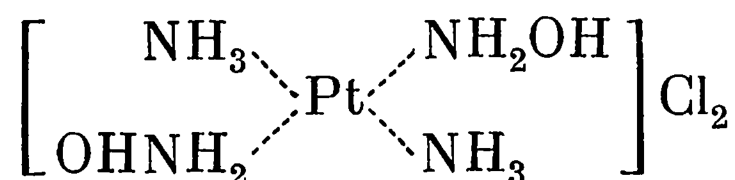
Хлоропалладит



Получается из вышеописанного *цис*-хлорида и хлоропалладита аммония; образует мелкокристаллический труднорастворимый осадок красноватого цвета (грязного).

0.1053 г вещества дали 0.1107 г AgCl
Найдено, %: Cl 26.02
Вычислено по формуле, %: Cl 26.08

Плато-*транс*-диамминдигидроксиламинхлорид



Получается совершенно аналогично вышеописанному *цис*-изомеру, из хлорида II основания Рейзе и гидроксиламина. При этом реакция раствора должна быть слабощелочной. Из горячей воды вещество выделяется в виде мелких бесцветных призмочек. Высушенное в эксикаторе над серной кислотой, оно дало при анализе такие результаты:

0.1549 г вещества дали 0.0825 г Pt
0.0944 г » » 0.0727 г AgCl
0.1930 г » » 25.3 см^3 N_2 (21°, 773 мм)
Найдено, %: Pt 53.24; Cl 19.13; N_2 15.12
$[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 53.27; Cl 19.37; N_2 15.32

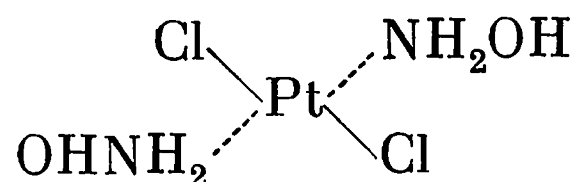
Вещество растворяется в воде труднее, нежели изомер *цис*-ряда; из раствора осаждается соляной кислотой, а также спиртом. Оба атома хлора ионизированы и количественно осаждаются ляписом. С этим согласуется и величина молекулярной электропроводности в водном растворе ($t=25°$):

V	250	500	1000
μ	229	240	251

Водный раствор показывает нейтральную реакцию на лакмус, что указывает на отсутствие заметного гидролиза.

При нагревании с соляной кислотой на водяной бане, как уже было упомянуто в общей части, вещество дает хлорид II основания Рейзе, в котором было найдено 64.93 и 65.10% Pt вместо теоретического содержания 65.11%.

Т о ж е с о е д и н е н и е может быть получено еще и другим путем, а именно действием аммиака на *транс*-дихлородигидроксиламинплатину:



Эта последняя реакция впервые была воспроизведена Александером в лаборатории Лоссена. Этот автор работал в водном растворе и притом избегал избытка аммиака. Действуя 4 мол. NH_3 на 1 мол. $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$, он получил «красновато-белый» (rötlichweiss) хлопчатый осадок, который рассматривает как свободное основание $[Pt(NH_2OH)_2 2NH_3](OH)_2$. Растворяя это соединение в соляной кислоте, он получает бесцветный хлорид $[Pt(NH_2OH)_2 2NH_3]Cl_2$, а из него путем обменного разложения с K_2PtCl_4 — зеленый хлороплатинит.

Едкие щелочи выделяют из хлорида студенистый осадок, вероятно, свободного основания. По отношению к крепкой соляной кислоте хлорид Лоссена отличается крайней непрочностью и легко разлагается, давая обратно *транс*-дихлородигидроксиламинплатину с отщеплением двух молекул аммиака.

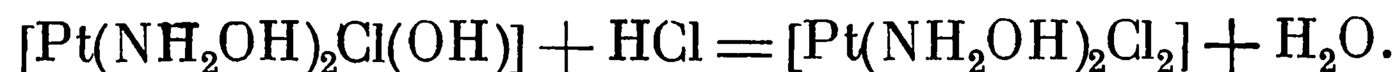
Последние две реакции настолько резко отличают вещество Александера от нашего хлорида, что мы решили для разъяснения дела повторить опыты этого химика. При этом оказалось, что в указанных им условиях аммиак образует с $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ нерастворимый осадок, слегка окрашенный в желтоватый цвет и, по-видимому, аморфный. Осадок этот обладает одним из свойств, указанных Александером, — при действии HCl легко обратно переходит в $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$. Состав его оказался, однако, существенно иным, нежели принимал Александер, и приблизительно отвечал формуле $[Pt(NH_2OH)_2Cl(OH)]$.

Образование такого соединения из $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ и водного аммиака, очевидно, является результатом гидролитического процесса [21]



$$[Pt(NH_2OH)_2Cl_2] + H_2O = [Pt(NH_2OH)_2Cl(OH)] + HCl.$$

При действии соляной кислоты на гидроксосоединение реакция идет в противоположном направлении:

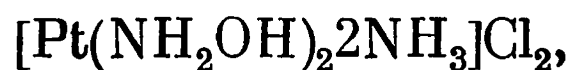


$$[Pt(NH_2OH)_2Cl(OH)] + HCl = [Pt(NH_2OH)_2Cl_2] + H_2O.$$

Нормальным путем реакция присоединения NH_3 к $[Pt(NH_2OH)_2Cl_2]$ протекает в том случае, если пользоваться безводным жидким аммиаком. Особенно легко реакция идет в запаянной трубке при комнатной температуре. При этом исходное вещество растворяется с оранжево-желтым

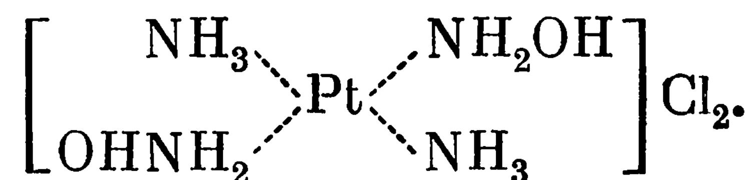
[21] Если действие водного аммиака происходит в разбавленном растворе и при нагревании, то гидролитический процесс идет дальше: получается аморфный продукт бурого цвета, содержащий лишь следы хлора и 66.12% Pt. Возможно, что это есть не совсем чистое дигидроксосоединение $[Pt 2NH_2OH(OH)_2]$.

цветом, а затем происходит обесцвечивание и выпадение продукта присоединения



$$[Pt(NH_2OH)_2 2NH_3]Cl_2,$$

который по всем свойствам и реакциям мог быть идентифицирован с *транс*-изомером

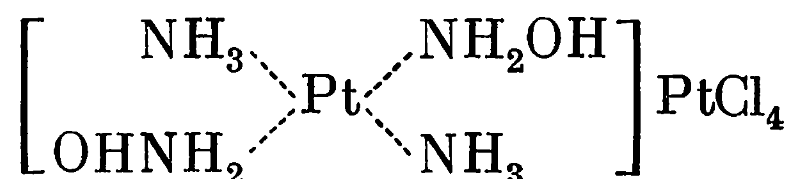


$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ OHNH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right]Cl_2.$$

В частности, вещество это при нагревании с HCl давало только хлорид II основания Рейзе.

Противоречащие этим данным результаты, сообщенные в статье Александера, остаются, таким образом, малопонятными.

Хлороплатинит

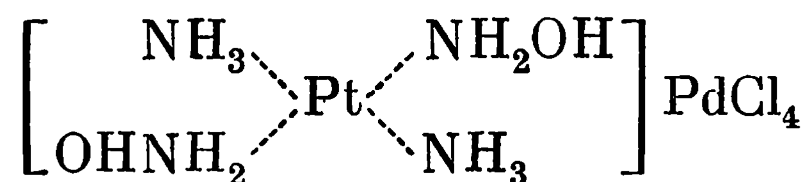


$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ OHNH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right]PtCl_4$$

Осаждается при смешении растворов *транс*-хлорида с хлороплатинитом калия в виде зеленых иголочек, трудно растворимых в холодной воде, легче — в горячей. Из последней в присутствии нескольких капель соляной кислоты может быть перекристаллизован. Он значительно устойчивее изомерного хлороплатинита, отвечающего ряду *цис*.

0.0714 г вещества дали 0.0438 г Pt
0.1335 г » » 10.5 см^3 N_2 (21°, 773 мм)
Найдено, %: Pt 61.40; N 9.07
$[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]PlCl_4$. Вычислено, %: Pt 61.75; N 8.86

Хлоропалладит

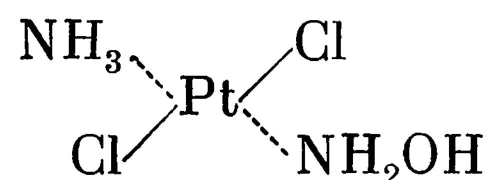


$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & NH_2OH \\ & Pt & \\ OHNH_2 & & NH_3 \end{matrix}\right]PdCl_4$$

Выпадает при смешении растворов *транс*-хлорида и хлоропалладита аммония в виде мелкокристаллического осадка оливко-зеленого цвета.

0.0665 г вещества дали 0.0698 г AgCl
Найдено, %: Cl 26.00
Вычислено по формуле, %: Cl 26.08

транс-Дихлороаммингидроксиламинплатина



1 г *цис*-модификации $[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2$ нагревают в течение $1^1/_2$ ч на водяной бане с 5 $см^3$ HCl уд. в. 1.19 и 20 $см^3$ воды. Раствор по окончании реакции должен оставаться желтым. Наоборот, появление оранжево-красного окрашивания указывает на то, что расщепление пошло слишком далеко. По охлаждении раствора смешанное соединение выделяется в виде характерных зубчатых сростков желтого цвета. Оно может быть перекристаллизовано из горячей воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. Выход составляет 60—90% от теоретического.

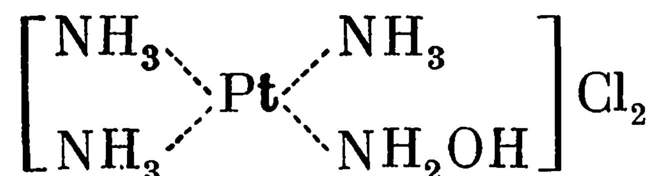
0.0934 г вещества дали 0.0576 г Pt
0.1578 г » » 12.4 $см^3$ N_2 (20°, 756 мм)
0.1119 г » » 0.1004 г AgCl
Найдено, %: Pt 61.64; N 8.91; Cl 22.19
$[PtNH_3(NH_2OH)Cl_2]$. Вычислено, %: Pt 61.75; N 8.76; Cl 22.43

В холодной воде вещество малорастворимо, значительно лучше — в горячей. Следы его растворяются также в спирте. Растворы обладают зеленовато-желтым цветом и на холоду дают с ляписом слабую муть. Осаждение AgCl наступает лишь постепенно, быстрее при нагревании. Молекулярная электропроводность (в воде при 25°) сильно возрастает при стоянии раствора. Быстрое определение дало минимальную величину $\mu=2.05$ ($V=526$ л).

При слишком долгом воздействии соляной кислоты на *цис*-хлорид $[Pt2NH_3(NH_2OH)_2]Cl_2$ получается кислота Косса $[PtNH_3Cl_3]H$, присутствие которой можно было обнаружить с помощью хлорида I основания Рейзе, прибавление которого (к фильтрату от неразложившегося $[PtNH_3(NH_2OH)Cl_2]$) вызывает обычный осадок соли $[Pt4NH_3][PtNH_3Cl_3]_2$, состоящий из характерных квадратных табличек желтого цвета.

0.0931 г вещества дали 0.0605 г Pt, откуда % Pt получается 64.92 вместо теоретической величины 65.10.

Платотриаммингидроксиламинхлорид

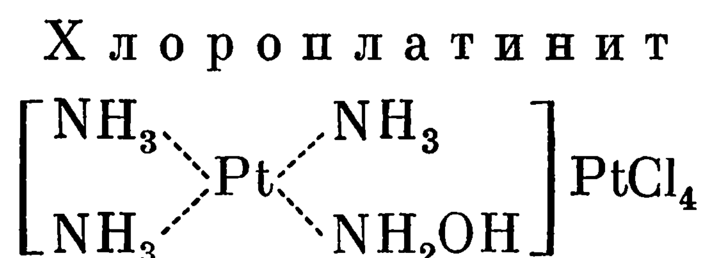


Получается при действии жидкого аммиака на смешанный хлорид $[PtNH_3(NH_2OH)Cl_2]$ лучше всего в запаянной трубке и может быть очищен кристаллизацией из 80%-ного спирта; кристаллизуется в бесцветных блестящих пластинках, достигающих довольно значительного размера; очень легко растворим в воде.

0.1206 г вещества дали 0.0673 г Pt
0.0950 г » » 0.0781 г AgCl
0.1436 г » » 20.1 см^3 N (21°, 770 мм)
Найдено, %: Pt 55.83; Cl 20.34; N 16.07
$[Pt(NH_3)_3NH_2OH]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 55.73; Cl 20.25; N 16.00

При нагревании с HCl в водном растворе происходит отщепление гидроксиламина и образование хлорида Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$, который легко может быть распознан путем превращения в соответствующий хлороплатинит (см. ниже).

Хлороплатинит

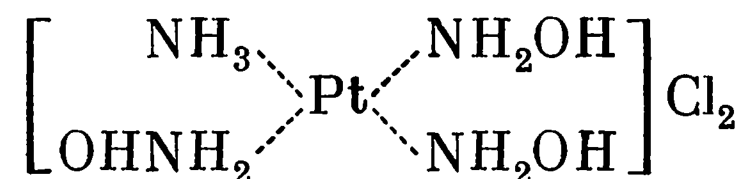


Получается при осаждении предыдущего хлорида хлороплатинитом калия в виде микроскопических иголочек бледно-зеленого цвета, которые могут быть перекристаллизованы из горячей воды.

0.1001 г вещества дали 0.0634 г Pt
0.2186 г » » 17.4 см^3 N_2 (21°, 773 мм)
0.1103 г » » 0.1038 г AgCl
Найдено, %: Pt 63.34; N 9.17; Cl 23.28
$[Pt3NH_3NH_2OH]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 63.34; N 9.10; Cl 23.01

При нагревании с соляной кислотой из хлороплатинита отщепляется гидроксиламин и образуется характерная соль Клеве $[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4$, выделяющаяся по охлаждении раствора вместе с некоторым количеством исходного хлороплатинита. Отделение этих продуктов друг от друга легко достигается с помощью отмучивания или кристаллизации. Идентификация соли Клеве была достигнута с помощью известных качественных реакций. Кроме того, было проверено и содержание платины.

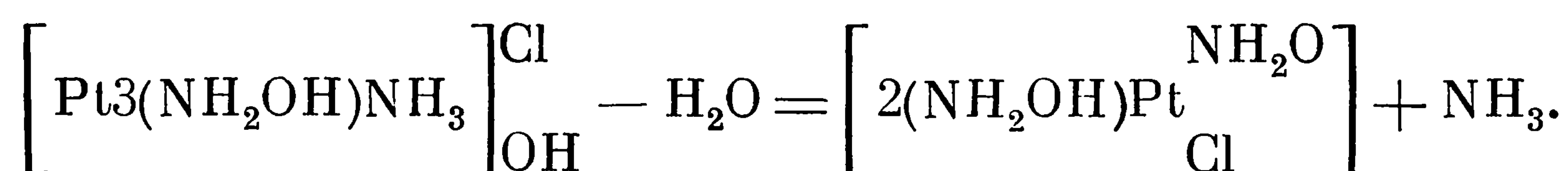
Платоамминтригидроксиламинхлорид



Образуется при слабом нагревании $[PtNH_3(NH_2OH)Cl_2]$ с теоретическим количеством хлористоводородного гидроксиламина и эквивалентным количеством едкого натра. Получающийся при этом хлорид легко растворим в воде, но может быть выделен из раствора прибавлением спирта или соляной кислоты. Образует бесцветное кристаллическое вещество.

0.1061 г вещества дали 0.0542 г Pt
0.1126 г » » 14.4 см³ N_2 (19.4°, 765.6 мм)
0.1058 г » » 0.0788 г AgCl
Найдено, %: Pt 51.03; N 14.68; Cl 18.42
$[PtNH_3(NH_2OH)_3]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 51.07; N 14.67; Cl 18.55

При известных условиях, ближе не исследованных, действие свободного гидроксиламина на *транс*-хлорид $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]$ приводит к образованию трудно растворимого в воде белого вещества, выпадающего из раствора в виде песчанистого осадка. Анализ этого вещества привел к результатам, довольно близко подходящим к формуле



$$\left[Pt3(NH_2OH)NH_3\right]^{Cl}_{OH} - H_2O = \left[2(NH_2OH)Pt^{NH_2O}_{Cl}\right] + NH_3.$$

В кислотах это соединение разлагается с образованием солей ряда $[Pt3(NH_2OH)NH_3]X_2$, но обратно получить его из этих последних при действии щелочей нам не удалось.

К сожалению, нам не удалось точно установить и воспроизвести условия, при которых случайно (всего 2 раза) было получено это любопытное вещество. За недостатком материала мы не могли до сих пор подробнее изучить его свойства и превращения.

Хлороплатинит



$[Pt3(NH_2OH)NH_3]PtCl_4$

Осаждается из растворов предыдущего хлорида при действии растворимых хлороплатинитов в виде мелкокристаллического осадка сиреневого цвета.

0.1119 г вещества дали 0.0675 г Pt
Найдено, %: Pt 60.14
Вычислено по формуле, %: Pt 60.22

Хлоропалладит

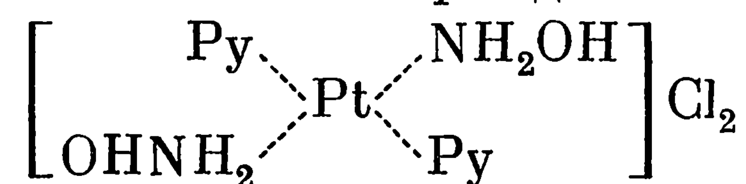


$[Pt3(NH_2OH)NH_3]PdCl_4$

Получается из хлорида $Pt[3(NH_2OH)NH_3]Cl_2$ и хлоропалладита аммония, сравнительно легко растворим в воде и образует довольно крупные игольчатые кристаллы красновато-фиолетового (нечистого) цвета.

0.0567 г вещества дали 0.0587 г AgCl
Найдено, %: Cl 25.62
Вычислено по формуле, %: Cl 25.37

П л а т о - *т р а н с* - д и п и р и д и н д и г и д р о к с и л а м и н-х л о р и д



Получается подобно соответствующему аммиачногидроксиламиновому соединению при действии пиридина на дихлорсоединение *транс*-ряда $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]$. Это последнее на х о л о д у растворяется в пиридине с желтым цветом, а вслед затем (при нагревании — моментально) происходит выпадение белого кристаллического осадка. Для окончания продукт реакции энергично кипятят с избытком пиридина, промывают спиртом и кристаллизуют из горячей воды.

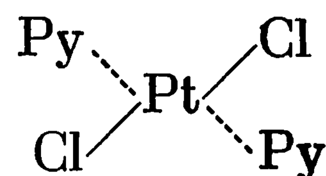
0.0986 г вещества дали 0.0392 г Pt
0.1133 г » » 0.0649 г AgCl
Найдено, %: Pt 39.76; Cl 14.1
$[Pt2C_5H_5N2(NH_2OH)]Cl_2$. Вычислено, %: Pt 39.80; Cl 14.4

K_2PtCl_4 осаждает из растворов хлорида трудно растворимый в воде хлороплатинит $[Pt2Py(NH_2OH)_2]PtCl_4$ бледно-розового цвета, кристаллизующийся в микроскопических призмах.

0.1450 г вещества дали 0.0746 г Pt, или 51.41% Pt (вместо 51.61%).

Едкие щелочи не осаждают из хлорида свободного основания.

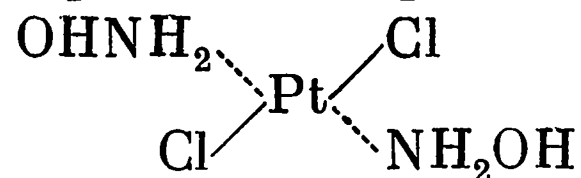
При нагревании с соляной кислотой на водяной бане хлорид пиридинового соединения ведет себя совершенно аналогично соответствующему аммиачному: отщепляется только гидроксиламин и получается *транс*-дихлородипиридинплатина



0.1084 г вещества дали 0.0496 г Pt, откуда вычисляется 45.78% Pt вместо теоретически рассчитанных 46.03%.

Вещество обладает всеми свойствами, указанными в известной работе Иергенсена.

О *т р а н с* - д и х л о р о д и г и д р о к с и л а м и н п л а т и н е



Это соединение, как нашел еще Александер, легко получается при нагревании четырехгидроксиламинового соединения $[Pt4(NH_2OH)]Cl_2$ с соляной кислотой и выделяется из раствора в длинных иглах или призмах оранжевого цвета.

Согласно координационной теории, соединение это должно принадлежать к типу неэлектролитов, что и подтверждается тем обстоятельством,

что оно в водном растворе лишь медленно реагирует с ляписом, давая на холоду сначала лишь слабую муть, усиливающуюся при стоянии. Нами была также определена электропроводность этого соединения в водном растворе при 25°, причем при возможно быстрой работе была получена величина $\mu=1.25$ ($V=287$ л), которая быстро увеличивалась с течением времени. Последнее обстоятельство указывает на энергично прогрессирующий гидролиз. При подробном изучении вещества у него была, между прочим, обнаружена способность давать двойные соединения с некоторыми хлоридами, например с хлоридом I основания Рейзе и с CsCl.

Первое из этих соединений выделяется при охлаждении горячего раствора, содержащего 2 г хлорида I основания Рейзе и 2 г $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]$ в 6 $см^3$ воды, в виде хорошо образованных призмочек светло-желтого цвета, довольно легко растворимых в воде и по анализу отвечающих составу $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]+[Pt4NH_3Cl_2]+2H_2O$:

0.2610 г вещества дали 0.0143 г H_2O
0.4070 г » » 0.0722 г H_2O
0.2357 г » » 0.1309 г Pt

Найдено, %: H_2O 5.48; 5.13; Pt 55.54;
Вычислено по формуле, %: H_2O 5.13; Pt 55.58

Вода удерживается довольно прочно и выделяется лишь при 100—110°, но не в вакуум-эксикаторе.

Контрольный анализ обезвоженной соли дал 58.51% Pt вместо 58.58, рассчитанных по теории.

Соединение дихлородигидроксиламинплатины с CsCl получается подобно только что описанному и обладает совершенно аналогичным составом и свойствами.

Анализ его дал такие результаты:

0.1658 г вещества дали 0.1684 г Cs_2PtCl_6
0.1854 г » » 0.0544 г Pt
0.1659 г » » 0.1435 г AgCl

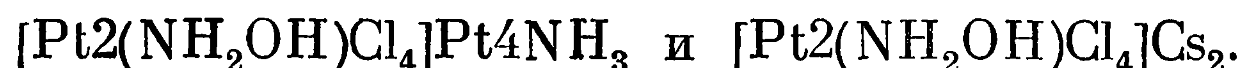
Вещество не обнаружило заметной потери в весе при продолжительной сушке при 110°.

Найдено, %: Cs 39.76; Pt 29.15; Cl 21.22
Вычислено по формуле, %: Cs 40.08; Pt 29.34; Cl 21.40

Эти анализы вполне отвечают формуле $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]\cdot 2CsCl$.

При смачивании водой бледно-желтые (почти бесцветные) кристаллы двойного соединения моментально окрашиваются в оранжевый цвет дигидроксиламинового комплекса $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]$, очевидно, распадаясь на свои компоненты. Этот распад легко проследить под микроскопом.

Существование этих двойных соединений можно рассматривать как указание на способность неэлектролита $[Pt2(NH_2OH)Cl_2]$ присоединять к себе 2 иона Cl^- с переходом в (нестойкий) комплексный ион $[Pt2(NH_2OH)Cl_4]^{--}$. Если мы сделаем такое предположение, то вышеупомянутым двойным соединениям следовало бы приписать такое строение:



$[Pt2(NH_2OH)Cl_4]Pt4NH_3$ и $[Pt2(NH_2OH)Cl_4]Cs_2$.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАД КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ

(продолжение)

III. О НЕКОТОРЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЕРЕГРУППИРОВКАХ, НАБЛЮДАЕМЫХ В РЯДУ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ *[1]

(Совместно с Н. К. Пшеницыным)

Из лаборатории неорганической химии Петроградского университета

Между тем как молекулярные перегруппировки, или процессы изомеризации и близкие к ним явления перемещения атомов в химических частицах, весьма подробно изучены для главных классов органических соединений, причем, как известно, в разработке этой области крупную роль сыграли труды русских химиков (А. П. Эльтекова, Г. Г. Густавсона, А. Е. Фаворского, Н. Я. Демьянова, Н. М. Кижнера и др.), явления эти остаются сравнительно мало известными и обследованными для соединений комплексных, хотя они и здесь часто наблюдаются и, без сомнения, играют весьма важную роль в этой быстро развивающейся области неорганической химии.

Процессы изомеризации, известные до настоящего времени для комплексных соединений, могут быть сведены к трем следующим типам.

1. Процессы, связанные с уменьшением частичного веса, с деполимеризацией. Примером этого рода процессов может служить превращение так называемой соли Вокелена $[Pd4NH_3]PdCl_4$ в мономер[2] $[Pd2NH_3Cl_2]$, происходящее при нагревании до 100°, а также аналогичные переходы от двухкомплексных солей двухвалентной платины типа $[Pd4A]PtX_4$ к простейшим соединениям, отвечающим общей координационной формуле $[Pt2AX_2]$. Первый пример подобного рода молекулярных перемещений в ряду сернистых соединений платины был описан в 1888 г. Бломстрандом и Энебуске,[3] именно для соединения, образуемого двухлористой платиной с метилсульфидом; но только благодаря исследованиям, сделанным в нашей лаборатории (1910 г.), был установлен истинный смысл реакции, наблюденной шведскими учеными, а затем описан и изучен ряд других аналогичных превращений. Соединение, описанное Бломстрандом и Энебуске как аморфный порошок розового цвета, является первым продуктом взаимодействия метилсульфида $(CH_3)_2S$

---

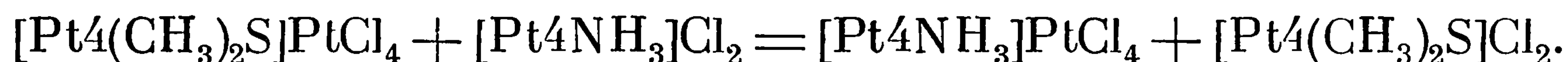
* Изв. Ин-та по изуч. платины, 1921, 2, 51; ЖРФХО, 1920, 52, 47.

[1] См. комментарии, с. 454 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] Fehling D. H., Lieb. Ann. 1841, 39, 110.

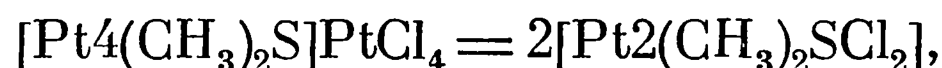
[3] Blomstrand C. W., Enebuske C. J. prakt. Chem., 1888, 38, 345, 497. — *Прим. ред.*

с хлороплатинитом калия. Наши работы показали, что соединение это является димером, отвечающим формуле $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$, что было установлено [4] путем обменного разложения этой соли с хлоридом I основания Рейзе:



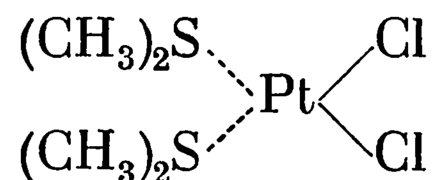
$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3]PtCl_4 + [Pt4(CH_3)_2S]Cl_2.$$

В этих условиях за счет комплексного иона $PtCl_4^{--}$ образуется труднорастворимая зеленая соль Магнуса и одновременно получаются продукты разложения нестойкого хлорида $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$. Изомеризация соединения Бломстранда и Энебуске в соответствующий мономер совершается весьма быстро при 50°, более медленно — уже при обыкновенной температуре:

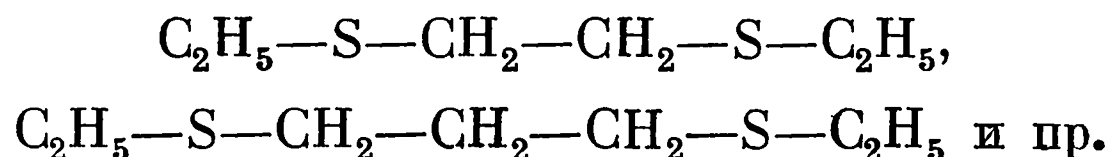


$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 = 2[Pt2(CH_3)_2SCl_2],$$

причем, по Класону,[5] первым продуктом реакции является α-изомер платодихлоро-бис-диметилсульфида, которому, по А. Вернеру, следует приписать конфигурацию *цис*



Совершенно аналогичным образом ведут себя платиновые производные 1,2- и 1.3-дитиоэфиров, например

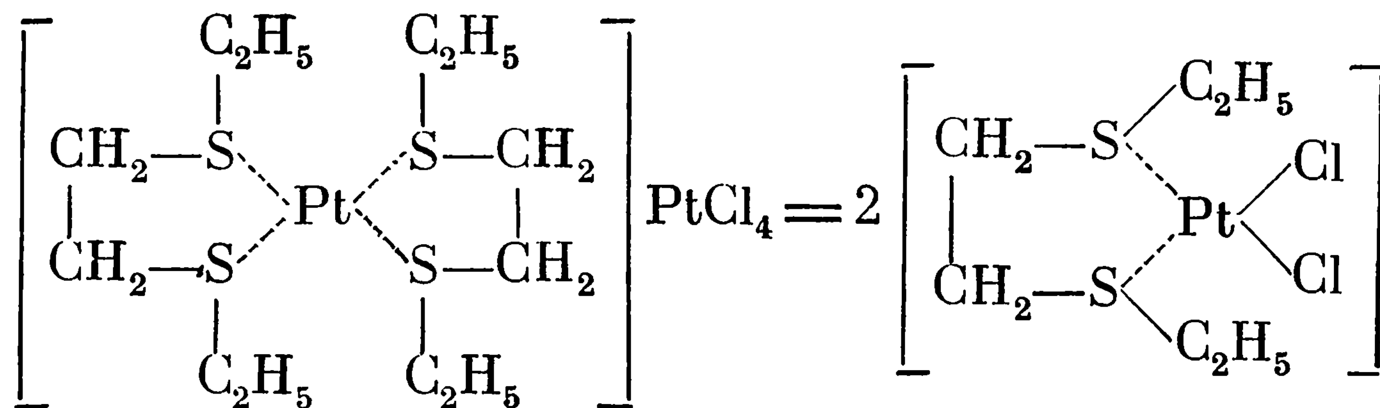


$$C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5,$$

$$C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5 \text{ и пр.}$$

Эти дитиоэфиры, подобно метилсульфиду, реагируя на холоду с растворимыми хлороплатинитами, дают димеры, окрашенные в розовый цвет, переходящие при нагревании в мономеры.

Но в этих соединениях молекула дисульфида занимает не одно, а два координационных места. Кроме того, в этих случаях изомеризация димера в мономер, например

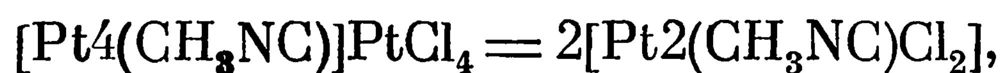


---

[4] Чугаев Л. А., Субботин В., Ber., 1910, 43, 1200.
[5] J. prakt. Chem., 1903 [2], 67, 24.

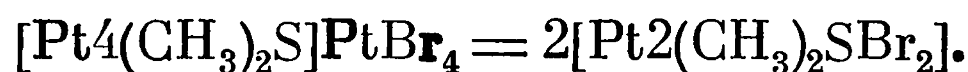
совершается труднее, нежели для менее устойчивой соли Бломстранда и Энебуске, и имеет место по большей части только лишь при повышенной температуре.

Подобного же рода процессы деполимеризации были обнаружены в нашей лаборатории у некоторых комплексных соединений двухлористой платины с карбониламинами,[6] например



$$[Pt4(CH_3NC)]PtCl_4 = 2[Pt2(CH_3NC)Cl_2],$$

а также с третичными фосфинами (еще не опубликованное исследование).[7] Таким образом, рассматриваемая реакция является довольно общей для ряда соединений, построенных по типу зеленой соли Магнуса. При этом сфера распространения этой реакции не ограничивается производными комплексного иона $PtCl_4^{--}$. Она имеет место также для некоторых двухкомплексных бромоплатинитов,[8] например



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtBr_4 = 2[Pt2(CH_3)_2SBr_2].$$

2. Процессы структурной изомеризации в тесном смысле слова. До сих пор среди комплексных соединений они наблюдались крайне редко. Наиболее ярким примером следует считать превращение изоксантосолей в ксантосоли, впервые наблюденное Иергенсеном и впоследствии истолкованное А. Вернером в том смысле, что в рассматриваемом процессе сущность дела сводится к переходу —O—N=O в $—N\langle^{O}_{O}$.

3. К третьему типу изомеризационных процессов относятся случаи перехода друг в друга таких модификаций, изомерия которых, по А. Вернеру, объясняется различным пространственным расположением атомов внутри соответствующих молекул. Сюда относятся:

а) Переход одних стереоизомерных форм в другие, не связанный с наличностью молекулярной асимметрии и, следовательно, с оптической деятельностью. Таков, например, случай перехода от виолеосолей кобальта к празеосолям и обратно, открытый Иергенсеном и тщательно изученный в позднейших превосходных исследованиях А. Вернера. Сюда же следует отнести процессы взаимных переходов между стереоизомерами типа $[Pt2R_2SX_2]$, открытые Бломстрандом и его учениками у соединений солей двухвалентной платины, с органическими сульфидами, и недавно подробнее изученные П. Класоном.

б) Процессы рацемизации оптически деятельных комплексных соединений, в большом числе открытых за последние годы А. Вернером и его учениками.

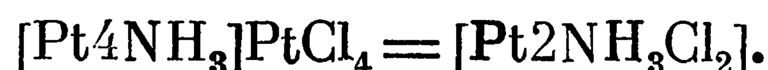
---

[6] Чугаев Л. А., Теару П. Я., Ber., 1914, **47**, 568. (Статья 11 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[7] Эта работа и в дальнейшем Л. А. Чугаевым опубликована не была. — *Прим. ред.*

[8] Чугаев Л. А., Френкель Д., Compt. rend., 1912, **154**, 33. (Статья 19 (II) наст. изд. — *Прим. ред.*).

Как уже было отмечено выше, процесс деполимеризации двухкомплексных солей типа $[Pt4A]PtX_4$, ведущий к образованию мономеров типа $[Pt2AX_2]$ и сопровождаемый переходом половины молекул А (аммиака, аминов, органических сульфидов и т. п.) от одного атома платины к другому, является весьма распространенной реакцией в ряду комплексов платины.[9] До сих пор, однако, ее не приходилось наблюдать среди простейших чисто неорганических и, в частности, аммиачных комплексов платины. В настоящее время нам удалось пополнить этот пробел и показать, что типичнейшее двухкомплексное соединение платины, зеленая соль Магнуса, подвергается деполимеризации по уравнению



$$[Pt4NH_3]PtCl_4 = [Pt2NH_3Cl_2].$$

Эта реакция совершается при осторожном нагревании соли Магнуса на голом огне примерно до 270°. Она никогда не идет нацело: часть зеленой соли разлагается с выделением металлической платины. Продуктом изомеризации является хлорид II основания Рейзе.

Чистота образующегося хлорида, перекристаллизованного из горячей воды, была проверена анализом (Pt). В отличие от хлорида Пейроне, вещество не давало черно-зеленого окрашивания с крепкой H_2SO_4.

Ближайшая задача, которую мы поставили в настоящем исследовании, заключается в том, чтобы по возможности проследить самый ход миграции аммиака и других аналогичных молекул от одного атома к другому в процессах деполимеризации комплексов типа $[Pt4A]PtX_4$. С этою целью мы остановились прежде всего на исследовании процесса внутримолекулярного «перескока» у некоторых гетерометаллических двухкомплексных соединений, именно у таких, где платина входит только в состав аниона $[PtX_4]^{--}$, тогда как катион образован каким-либо другим металлом в комбинации с известным числом молекул А (т. е. аммиака, аминов и т. п.), составляющих так называемую нейтральную часть комплекса, по Абеггу,[10] например $[M \cdot nA]$ PtX_4. Если выбрать в качестве компонента М такие элементы, как серебро, цинк, медь, ртуть и т. п., которые, по всем имеющимся данным, удерживают молекулы аммиака и тому подобных тел с меньшей прочностью, нежели платина, то можно ожидать, что переходы этих молекул от металла М к платине будут совершаться с особенной легкостью и могут быть прослежены с удобством. Мы остановились в первую очередь на соединениях серебра.

---

[9] См. комментарии, с. 454 наст. изд. — *Прим. ред.*

[10] О том, что понимал Абегг под нейтральной частью, см. теорию Абегга и Бодлендера, изложенную на с. 122 наст. изд. — *Прим. ред.*

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I. Хлороплатиниты аргентаминовых оснований

1. Аммиачные соединения

Известно, что соли серебра AgX способны удерживать различные количества аммиака и аминов, причем если дело идет о соединении, находящемся в твердом состоянии, то число это находится в зависимости как от природы аниона X, так и от природы присоединяющегося к AgX вещества. Так, к ляпису присоединяется in maximo 3 молекулы аммиака, причем наряду с $AgNO_3 \cdot 3NH_3$ известно также соединение $AgNO_3 \cdot 2NH_3$.[11] Хлористое серебро образует $AgCl \cdot 3NH_3$ и наряду с этим $2AgCl \cdot 3NH_3$ и $AgCl \cdot 2NH_3$;[12] иодистое серебро — $AgI \cdot 2NH_3$, $AgI \cdot NH_3$ и $2AgI \cdot NH_3$.[13] С другой стороны, ляпис образует с *о*-толуидином соединения $AgNO_3 \cdot 4(NH_2C_6H_4CH_3)$ и $AgNO_3 \cdot 2(NH_2C_6H_4CH_3)$ с нитротолуидином $AgNO_3 \cdot 4(NH_2C_6H_3(NO_2)CH_3)$, а с пиридином $AgNO_3 \cdot 3Py$ и $AgNO_3 \cdot 2Py$.[14] Хлористое серебро соединяется с этилендиамином в соотношении $2AgCl \cdot NH_2C_2H_4 \cdot NH_2$ и т. д.

Что касается растворов, то здесь, по крайней мере для аммиака, работами Д. П. Коновалова[15] и др. доказано, что каждый атом серебра удерживает строго определенное количество аммиака, именно две молекулы. В растворе образуется, независимо от природы взятого соединения, один и тот же комплексный катион $[Ag2NH_3]^+$. В нижеописанных опытах нам пришлось исходить из аммиачного раствора ляписа, следовательно, как раз из раствора с преобладающим, если не исключительным содержанием иона $[Ag2NH_3]^+$, и мы имели случай убедиться в том, что осадок, образующийся в таком растворе благодаря введению аниона $PtCl_4^{--}$, может обладать различным составом и свойствами в зависимости от условий реакции. Если к раствору ляписа, пересыщенному аммиаком, прибавить раствор хлороплатинита калия, то выделяется обильный мелкокристаллический осадок желтовато-розового цвета. При промывании водой вещество это разлагается (см. ниже), а потому его рекомендуется промывать крепким водным аммиаком, затем спиртом и эфиром. Анализ его привел к формуле $[Ag2NH_3]_2PtCl_4$:

0.2690 г вещества дали 0.2090 г Pt+AgCl
0.1736 г » » 0.1346 г Pt+AgCl
0.2570 г » » 20.1 см^3 N_2 (19°, 762 мм)
Найдено, %: Pt+AgCl 77.61; 77.58; N 9.1
Вычислено по формуле, %: Pt+AgCl 77.69; N 9.0

---

[11] Gmelin-Kraut. 7 Aufl. V. 2, S. 68.
[12] Ibid. S. 103.
[13] Ibid, S. 124.
[14] Ibid, S. 155 usw.
[15] ЖРХО, 1899, 31, 910, 598.

При тщательном промывании водой предыдущее соединение теряет половину аммиака и приобретает чисто-розовый цвет. Состав полученного таким образом нового тела в воздушно-сухом состоянии отвечает формуле $[Ag2NH_3]_2PtCl_4$: [16]

0.2105 г вещества дали 0.1725 г Pt+AgCl
0.3702 г » » 16 см^3 N_2 (17°, 764 мм)
Найдено, %: Pt+AgCl 81.94; N 5.00
Вычислено по формуле, %: Pt+AgCl 81.90; N 4.80

Во всех опытах определенные количества исходного вещества нагревались в открытых сосудах до определенной температуры, пока по внешнему виду взятого продукта нельзя было заключить о вероятной полноте превращения. Реакция во всех случаях протекает быстро и практически до конца.

Продукт реакции извлекается горячей водой, подкисленной HCl, и жидкость отфильтровывается от нерастворимого остатка. В последнем может находиться, кроме хлористого серебра, соль Магнуса $[Pt4NH_3]PtCl_4$ и небольшие количества металлической платины, образующейся в результате полного разрушения комплексного соединения. Горячий фильтрат при охлаждении выделяет осадок, в котором могут содержаться изомерные хлориды $[Pt2NH_3Cl_2]$, а также хлороплатинит соли Клеве $[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4$. Эти соединения легко отделяются друг от друга кристаллизацией и могут быть определены по внешнему виду и с помощью характерных реакций. Во втором фильтрате может заключаться хлорид I основания Рейзе, а также хлорид Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$.[17] Что касается до отделения AgCl от платины и соли Магнуса, то оно легко достигается обработкой аммиаком на холоду. Из нерастворившегося остатка кипячением с водным NH_3 можно извлечь всю соль Магнуса, которая перейдет в раствор в виде хлорида I основания Рейзе.

I серия опытов

В этой серии исходным материалом был чистый хлороплатинит $[Ag2NH_3]_2PtCl_4$. Результаты опытов сопоставлены в нижеследующей таблице.

---

[16] Прежде чем была установлена легкая разлагаемость соединения высшего типа $[Ag2NH_3]_2PtCl_4$ под влиянием воды, мы имели в руках это вещество, промытое небольшим количеством H_2O и потому содержащее некоторую примесь соединения $[AgNH_3]_2PtCl_4$. С этим продуктом было произведено несколько предварительных опытов, на которых мы не будем здесь останавливаться, так как вслед за тем оба хлороплатината были получены в совершенно чистом состоянии и с ними были сделаны нижеописанные две серии опытов, давших вполне определенные результаты, притом согласные с ранее полученными предварительными данными.

[17] Наличность этих солей в растворах распознается при помощи хлороплатинита калия, дающего с первой солью зеленую соль Магнуса, а со второй — семожно-розовый хлороплатинит Клеве.

Номер опыта	Навеска, г	Температура нагревания, °C	I остаток	II остаток	II фильтрат	Изменение цвета при нагревании	Потеря веса, %
1	0.7501	100	Соль Магнуса, AgCl	—	Хлорид I основания Рейзе	Зеленое окрашивание	—
2	1.1175	100	Соль Магнуса, AgCl	—	То же	То же	4.13
3	0.5644	150	Соль Магнуса, AgCl	Хлорид II основания Рейзе	» »	Зеленое, местами желтое окрашивание	2.7
4	1.0363	200	AgCl	То же	» »	Зеленое окрашивание, быстро переходящее в желтое	4.85

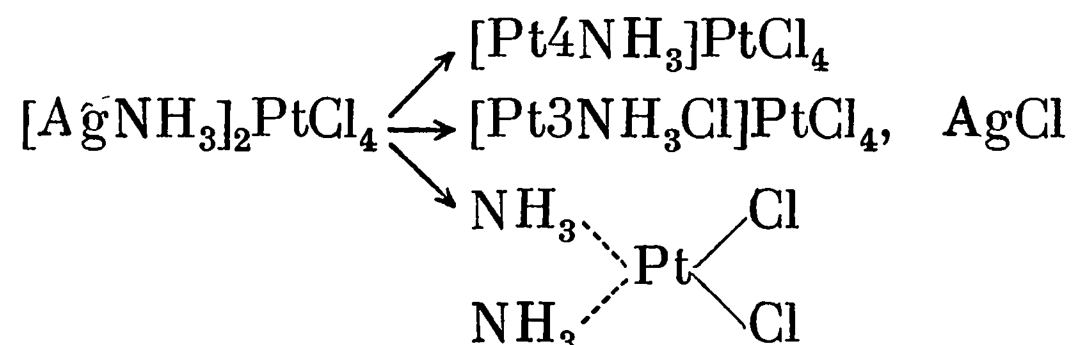
II серия опытов

В этом случае материалом служил чистый хлороплатинит аргентомоноамминового основания $[AgNH_3]_2PtCl_4$. Вот результаты произведенных опытов: [18]

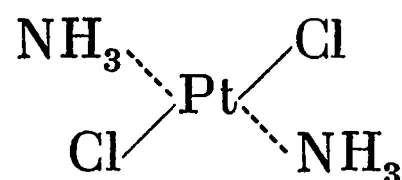
Номер опыта	Навеска, г	Температура нагревания, °C	I остаток	II остаток	II фильтрат	Изменение цвета при нагревании	Потеря веса, %
1	1.0238	60—75	AgCl, соль Магнуса	Хлороплатинит Клеве, хлорид Пейроне	—	Зеленое окрашивание	0.07
2	1.5203	75	Те же результаты, что и в опыте № 1				0.07
3	1.6509	100	Соль Магнуса	Хлорид II основания Рейзе	—	Зеленое окрашивание	0.32
4	0.6503	100	Те же результаты, что и в опыте № 3				0.44

[18] Состав хлорида II основания Рейзе, получающегося при этой реакции, был проверен анализами (найдено 65.06 и 65.20% Pt вместо 65.00%, требуемых теорией, и 23.47% хлора вместо 23.65%). Хлорид Пейроне был идентифицирован с помощью характерной реакции с концентрированной серной кислотой. Наличность хлорида I основания Рейзе была доказана действием K_2PtCl_4, причем получалась соль Магнуса с содержанием Pt 64.7% (вместо теоретического 65%).

Из только что приведенных опытов следует, что переход аммиака от атома серебра к атому платины у хлороплатинитов аргентамминовых оснований легко происходит уже при сравнительно невысокой температуре. Для моноамминового соединения этот процесс имеет место уже при 60—70° и сопровождается образованием, кроме AgCl, зеленой соли Магнуса, хлороплатинита Клеве и хлорида Пейроне



При более высокой температуре (100°) исчезают хлорид Пейроне и хлороплатинит Клеве, но взамен их появляется хлорид II основания Рейзе



В обоих случаях потеря аммиака ничтожна, и в соответствии с этим в продуктах реакции содержатся только платиновые комплексы, отвечающие составу $PtCl_2 \cdot 2NH_3$. Таким образом, совокупность имеющих место превращений может быть выражена следующей суммарной формулой:



$$[AgNH_3]_2PtCl_4 = 2AgCl + PtCl_2 \cdot 2NH_3.$$

Что касается до превращения, которому подвергается хлороплатинит аргентодиамминового основания, то здесь в качестве нового продукта при всех температурах от 100—200° появляется хлорид I основания Рейзе, образование которого представляется вполне естественным, если принять во внимание большее содержание аммиака в исходном веществе.

При этом, однако, довольно значительная часть NH_3 выделяется в свободном состоянии, а потому наряду с реакцией, отвечающей суммарному уравнению



$$[Ag2NH_3]_2PtCl_4 = 2AgCl + PtCl_2 \cdot 4NH_3,$$

частью происходят и другие процессы, совокупность которых может быть выражена вышеприведенным равенством



$$[AgNH_3]_2PtCl_4 = 2AgCl + PtCl_2 \cdot 2NH_3.$$

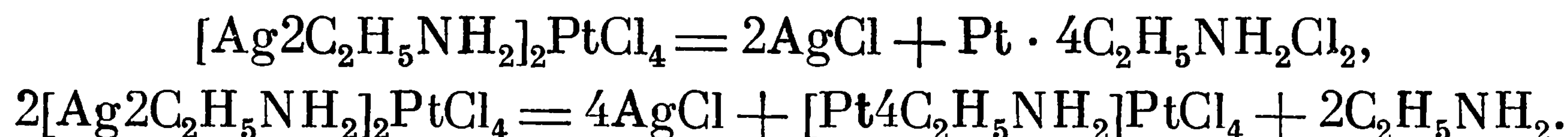
Весьма любопытно далее, что при 100° единственным спутником (кроме AgCl) хлорида I основания Рейзе является соль Магнуса; при 150° к этой последней присоединяется хлорид II основания Рейзе, а при 200° соль Магнуса совершенно исчезает и продуктами реакции являются хлорид I и II оснований Рейзе.

Таким образом, во всех случаях хлорид II основания Рейзе появляется при более высоких температурах и, видимо, является вторичным продуктом. Это особенно бросается в глаза по отношению к хлороплатиниту $[Ag2NH_3]_2PtCl_4$, для которого весьма вероятно образование хлорида II основания Рейзе за счет зеленой соли Магнуса. Такое заключение следует и из постепенного исчезновения этой последней из числа продуктов реакции при повышении температуры, и из последовательного изменения розовой окраски хлороплатинита сначала в зеленую, а затем в желтую.

Что хлорид II основания Рейзе не может в этом случае происходить из соли I основания $[Pt4NH_3]Cl_2$, вытекает не только из общеизвестных свойств этой соли, разлагающейся только около 250°, но и из специально поставленных в этом отношении контрольных опытов. Что касается зеленой соли Магнуса, то способность ее при нагревании частично превращаться в хлорид II основания Рейзе нами доказана (см. выше). Правда, эта реакция не имеет места ни при 150, ни при 200°, а потому остается только допустить, что в изученной нами системе имеются какие-то каталитические агенты, понижающие температуру превращения.

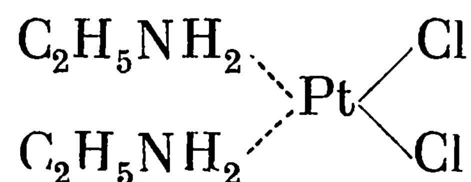
2. *Этиламиновые соединения*

При осаждении раствора ляписа, пересыщенного этиламином, получается мелкокристаллический осадок не чисто розового цвета; после промывания небольшим количеством водного этиламина, затем спиртом и эфиром приблизительно отвечает составу $[Ag2C_2H_5NH_2]_2PtCl_4$. Это соединение при промывании водой еще легче, чем соответствующий аммиачный комплекс, теряет половину содержащегося в нем амина, переходя в $[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4$. Ни то, ни другое вещество не было, однако, получено в совершенно чистом состоянии. Полученные таким образом препараты были подвергнуты нагреванию в условиях, указанных для соответствующих аммиачных соединений. Исследование продуктов реакции производилось также при помощи вышеуказанных приемов. Нагревание происходило только при одной температуре 50—60°. В этих условиях диэтиламиновое соединение легко подвергается превращению с образованием аналогов хлорида I основания Рейзе и зеленой соли Магнуса и с одновременным выделением части этиламина в свободном состоянии. Эти превращения могут быть выражены следующими уравнениями:

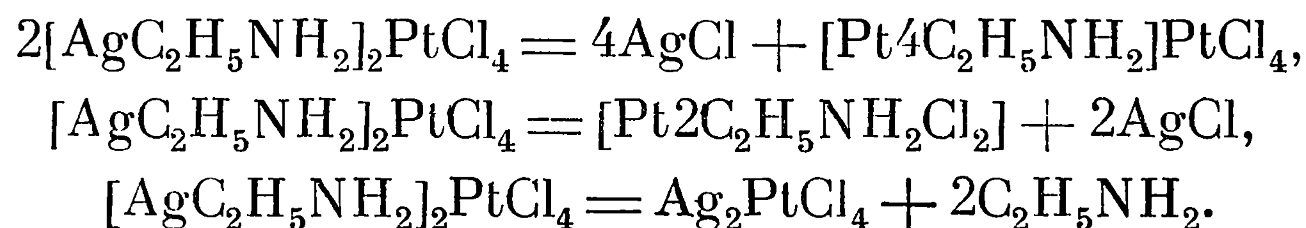


$$[Ag2C_2H_5NH_2]_2PtCl_4 = 2AgCl + Pt \cdot 4C_2H_5NH_2Cl_2,$$
$$2[Ag2C_2H_5NH_2]_2PtCl_4 = 4AgCl + [Pt4C_2H_5NH_2]PtCl_4 + 2C_2H_5NH_2.$$

В тех же условиях хлороплатинит низшего типа дал начало образованию аналога зеленой соли Магнуса и *цис*-дихлордиэтиламинплатины, аналога хлорида Пейроне



Кроме того, некоторая часть исходного вещества разлагается с полной потерей амина и образованием серебряного хлороплатинита:



$$2[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4 = 4AgCl + [Pt4C_2H_5NH_2]PtCl_4,$$
$$[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4 = [Pt2C_2H_5NH_2Cl_2] + 2AgCl,$$
$$[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4 = Ag_2PtCl_4 + 2C_2H_5NH_2.$$

Последняя реакция [19] является отражением установленной нами особенности первичных аминов, в силу которой эти последние в комплексных соединениях удерживаются целым рядом тяжелых металлов с меньшей энергией, нежели аммиак.[20] В остальном, как легко видеть, атомные перегруппировки в этиламиновых комплексах представляют собой полную аналогию с теми явлениями, которые наблюдаются при соответствующих аммиачных производных.[21]

Только что было указано на присутствие в числе продуктов перегруппировки хлороплатинита $[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4$ *цис*-дихлородиэтиламинплатины. Для распознавания этого вещества от изомерного *транс*-соединения не существует цветной реакции, столь же характерной, как та, которая позволяет отличать хлорид Пейроне от хлорида II основания Рейзе. Поэтому в данном случае мы воспользовались для определения стереохимической конфигурации другим приемом, основы которого были даны Н. С. Курнаковым в 1893 г.[22] Согласно этому исследованию, соединения типа $[Pt2ACl_2]$, отвечающие конфигурации *цис*, при обработке тиомочевиной дают характерные желтые кристаллы $[Pt4NH_2CSNH_2]Cl_2$ при полном вытеснении компонента «а», тогда как соответственные соединения, отвечающие конфигурации *транс*, в тех же условиях образуют смешанные соединения $[Pt2a(2NH_2CSNH_2)]Cl_2$. Эта интересная правильность была проверена на аммиачных и на пиридиновых комплексах («а» = $=NH_3$, C_5H_5N).

Кроме того, по опытам Н. С. Курнакова, этилендиаминовое соединение $[PtEnCl_2]$, которому по способу своего образования и по теоретическим соображениям следует приписать конфигурацию *цис*, ведет себя в согласии с правилом Н. С. Курнакова, т. е. образует тиомочевинное соединение с полным вытеснением этилендиамина. Проверка этого на этиламиновых комплексах типа $[Pt2C_2H_5NH_2Cl_2]$ показала, что оно вполне применимо и к данному случаю. Из *транс*-соединения было получено при

[19] Чугаев Л. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906, с. 15. (См. с. 13 наст. изд. — *Прим. ред.*).

[20] Образование в продуктах реакции хлороплатинита Ag_2PtCl_4 вытекало из того обстоятельства, что вытяжка, полученная при извлечении этих продуктов разбавленной соляной кислотой, дала с хлоридом I основания Рейзе зеленую соль Магнуса.

[21] Наличность соединения $[Pt4C_2H_5NH_2]Cl_2$, аналогичного хлориду I основания Рейзе, в продуктах превращения диаминового хлороплатинита была доказана по образованию красно-розового $[Pt4C_2H_5NH_2]PtCl_4$ в солянокислой вытяжке, от прибавления K_2PtCl_2. В этом осадке было определено содержание платины и оказалось отвечающим требованию теории.

[22] ЖРФХО, 1893, 25, 565.

действии тиомочевины бесцветное кристаллическое вещество, легко растворимое в воде, давшее при анализе цифры, отвечающие формуле $[Pt2C_2H_5NH_2(2NH_2CSNH_2)]Cl_2$:

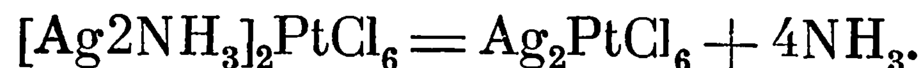
0.0890 г вещества дали 0.0337 г Pt
0.1118 г » » 0.16 см^3 N_2 (19°, 763 мм)
Найдено, %: Pt 37.86; N 16.42
Вычислено по формуле, %: Pt 38.37; N 16.52

Наоборот, изомерная *цис*-модификация дала в тех же условиях желтые характерные кристаллы $[Pt4NH_2(CS)NH_2]Cl_2$, в которых было найдено 34.07%Pt (вместо теор. 34.22) и 19.84% N (вместо теор. 19.66%). Совершенно такое же отношение к тиомочевине показало и вещество, полученное при нагревании хлороплатинита $[AgC_2H_5NH_2]_2PtCl_4$.

Для сравнения с хлороплатинитами аргентаминовых оснований был изучен также хлороплатинат состава $[Ag2NH_3]_2PtCl_6$. Это соединение получается при действии H_2PtCl_6 на избыток аммиачного раствора ляписа. Выделившийся осадок был промыт водным аммиаком, спиртом и эфиром и высушен на воздухе при комнатной температуре. Вещество представляет собой мелкокристаллический порошок желтоватого цвета.

0.2010 г вещества дали 0.1199 г Pt+AgCl
0.1927 г » » 13.7 см^3 N_2 (20°, 763 мм)
Найдено, %: Pt+Ag 59.63; N 8.13
Вычислено по формуле, %: Pt+Ag 59.4; N 8.07

Хлороплатинат был подвергнут в двух параллельных опытах нагреванию до 100 и до 170°. В отличие от вышерассмотренных хлороплатинитов здесь реакция сводится к простой диссоциации, к выделению аммиака в свободном состоянии:



$$[Ag2NH_3]_2PtCl_6 = Ag_2PtCl_6 + 4NH_3.$$

В остатке получается почти чистый хлороплатинат серебра.

Такое отношение хлороплатината $(Ag2NH_3)_2PtCl_6$, по-видимому, имеет главную свою причину в трудности, с которой связано взаимодействие аммиака с ионом $[PtCl_6]^{--}$, между тем как аналогичная реакция с ионом $[PtCl_4]^{--}$ совершается несравненно легче и ведет к вполне определенным продуктам, которые стали известны химикам начиная с тридцатых и сороковых годов минувшего века.

На самом деле, как показали опыты одного из нас, взаимодействие аммиака с хлороплатинатом аммония в водной среде вызывает на холоду главным образом гидролиз. При более высокой температуре получаются аморфные продукты, представляющие собой смесь трудно разделимых друг от друга платиниаков, и, только работая в среде жидкого аммиака, одному из нас совместно с Н. А. Владимировым удалось получить из $(NH_4)_2PtCl_6$ наряду с ранее полученной солью основания Дрекселя $[Pt6NH_3]X_4$ также соли нового хлоропентамминового ряда $\left[Pt\begin{matrix}5NH_3\\ Cl\end{matrix}\right]X_3$.

Вполне аналогично хлороплатинату $(Ag2NH_3)_2PtCl_6$, по опытам Делепина,[23] относится к нагреванию также хлороиридат $[Ag2NH_3]IrCl_6$, образующийся при действии водного аммиака на хлороиридат серебра. При нагревании до 103° аргентамминовое соединение теряет нацело весь заключающийся в нем аммиак, образуя обратно хлороиридат Ag_2IrCl_6. Причина происходящей диссоциации в обоих случаях, для платинового и для иридиевого соединения, очевидно, общая.

Известно в самом деле, что реакция между аммиаком и хлороиридатами идет, быть может, еще с бо́льшим трудом, нежели упомянутая выше реакция в ряду соединений четырехвалентной платины.[23]

II. Соединения цинка

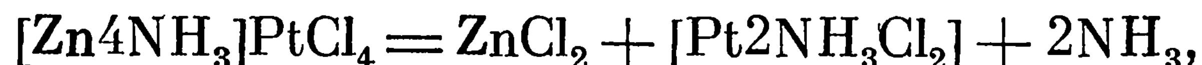
Хлороплатинит $[Zn4NH_3]PtCl_4$

Из других металлов (кроме серебра) был пока исследован только цинк в виде хлороплатинита $[Zn4NH_3]PtCl_4$. Этот последний был получен посредством осаждения хлороплатинитом калия аммиачного раствора хлористого цинка. Быстро отфильтрованный продукт промывался на фильтре водным аммиаком, затем спиртом и эфиром.

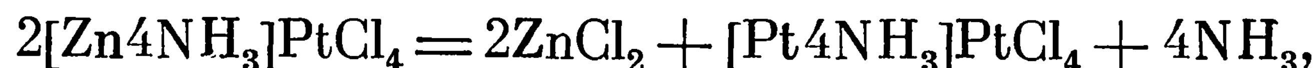
Состав этого соединения, уже описанного в литературе, был проверен определением в нем азота.

0.2986 г вещества дали 31.15 см³ N_2 (21.5°, 766 мм).
Найдено, %: N 11.8
Вычислено по формуле, %: N 11.9

При нагревании хлороплатинита до 111° первоначально розовый цвет его постепенно переходит в зеленый. Исследование продуктов реакции показало, что здесь образуются: хлорид Пейроне, соль Магнуса и хлорид I основания Рейзе.[24] Образование этих соединений может быть представлено следующими уравнениями:



$$[Zn4NH_3]PtCl_4 = ZnCl_2 + [Pt2NH_3Cl_2] + 2NH_3,$$



$$2[Zn4NH_3]PtCl_4 = 2ZnCl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4 + 4NH_3,$$



$$[Zn4NH_3]PtCl_4 = ZnCl_2 + [Pt4NH_3]Cl_2.$$

[23] Delépine M., Compt. rend., 1909, 149, 1072—74.

[24] Для исследования продуктов реакции смесь последних растворяется в разбавленной соляной кислоте при нагревании. При этом соль Магнуса остается нерастворенной, а в раствор переходят остальные вещества, которые легко могут быть разделены друг от друга и распознаны с помощью приемов, указанных выше.

IV. НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ ХЛОРО- И БРОМОПЛАТОТРИАММИНОВОГО РЯДА (СОЛЕЙ РЯДА КЛЕВЕ) [25, 26]

Среди металлоаммиачных соединений двухвалентной платины, отвечающих общей формуле $PtX_2 \cdot nNH_3$, едва ли не наибольший интерес представляют соли так называемого ряда Клеве, для которых $n=3$. Согласно теории Вернера, этим соединениям отвечает координационная формула $[Pt3NH_3X']X''$, указывающая на то обстоятельство, что из двух кислотных остатков только один — X'' легкоподвижен и имеет характер иона, тогда как другой — X' прочно связан с атомом платины, иначе говоря, находится в первой координационной сфере этого последнего, образуя комплексный одновалентный катион $[Pt3NH_3X']^+$. Этой особенностью солей ряда Клеве определяется для них возможность целого ряда своеобразных превращений, а для того случая, когда молекулы аммиака сполна или отчасти замещены молекулами различных аминов, — возможность весьма интересных случаев изомерии.

К сожалению, до сих пор соли этого ряда оставались очень мало исследованными, главным образом по причине их малой доступности. Почти все, что мы знаем об условиях их образования, о их свойствах и превращениях, исчерпывается сведениями, приведенными в основной работе Клеве,[27] их впервые описавшего, и лишь немногие дополнительные данные можно найти в последующих работах Косса [28] и Класона.[29]

Несколько легче, чем другие члены ацидотриамминового ряда, получается, а потому и более других исследован хлорохлорид $[Pt3NH_3Cl]Cl$. Однако и это соединение принадлежит к числу наиболее труднодоступных платиновых комплексов.

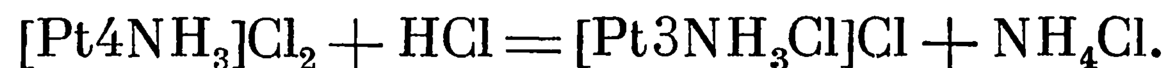
Для его получения исходят или из соединений, более бедных аммиаком, главным образом из хлорида Пейроне и из хлорида II основания Рейзе, или же из более богатого аммиаком хлорида I основания Рейзе.

В первом случае реакция основывается на неполном присоединении:



$$[Pt2NH_3Cl_2] + NH_3 = [Pt3NH_3Cl]Cl,$$

во втором — на неполном отщеплении аммиака; последнее достигается действием соляной кислоты при нагревании:



$$[Pt4NH_3]Cl_2 + HCl = [Pt3NH_3Cl]Cl + NH_4Cl.$$

В обоих случаях, однако, реакция в главной своей части идет дальше, нежели нужно для получения хлорида Клеве, а потому преобладающими

---

[25] Впервые эта статья была напечатана в J. Chem. Soc., 1915, **107**, 22, 1247. — *Прим. ред.*

[26] См. комментарии, с. 454 наст. изд. — *Прим. ред.*

[27] Cleve P. T. On ammoniacal platinum baser. Stockholm. 1872.

[28] Cossa A., Atti R. Accad. Lincei, 1894, [5], 3, II, 360.

[29] Klason P., J. prakt. Chem. 1903, [2], **67**, 24.

продуктами ее являются в первом случае хлорид I основания, а во втором — хлорид II основания Рейзе. Выход хлорида Клеве всегда очень незначителен.

Мне удалось преодолеть эти затруднения, воспользовавшись для присоединения к хлориду Пейроне аммиака не свободным NH_3, а веществами, постепенно образующими его при гидролизе. Таким веществом может служить, например, циановокалиевая соль.

1 г хлорида нагревается до кипения с 0.7 г KCNO в 18—20 см^3 воды при постоянном встряхивании. После растворения платинового комплекса кипение продолжается еще в течение 1 мин. Вся реакция, которую удобно вести в широкой пробирке, продолжается около 2 мин. Несколько порций, полученных таким образом, выливают в стакан и прибавляют крепкой соляной кислоты (уд. в. 1.19) из расчета по 4 см^3 на каждую порцию. Жидкость нагревают до кипения и затем охлаждают. При этом выделяется почти все количество соли Пейроне, не вошедшей в реакцию. Отфильтрованная жидкость, в которой содержится смесь хлорида Клеве с хлоридом I основания Рейзе, осаждают избытком хлороплатинита калия или аммония. В осадок переходит смесь хлороплатинита Клеве $[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4$, кристаллизующегося в характерных табличках семожно-розового цвета, и зеленой соли Магнуса.

Эту смесь извлекают горячей водой, слегка подкисленной HCl (около 40 см^3 воды на каждый грамм исходного хлорида Пейроне). В раствор переходит почти только хлороплатинит Клеве, который и выделится по охлаждении жидкости, отфильтрованной от соли Магнуса.

Выход хлороплатинита Клеве достигает при этом 50% теоретического, если расчет вести на вступившую в реакцию часть хлорида Пейроне. Так, в одном опыте из 4 г хлорида Пейроне было получено: 1.5 г хлороплатинита Клеве, 1 г зеленой соли Магнуса и обратно получено 1.9 г неизмененной соли Пейроне.

В реакцию, следовательно, вступило 2.1 г хлорида Пейроне, так что выход соли Клеве составлял 48% теории.

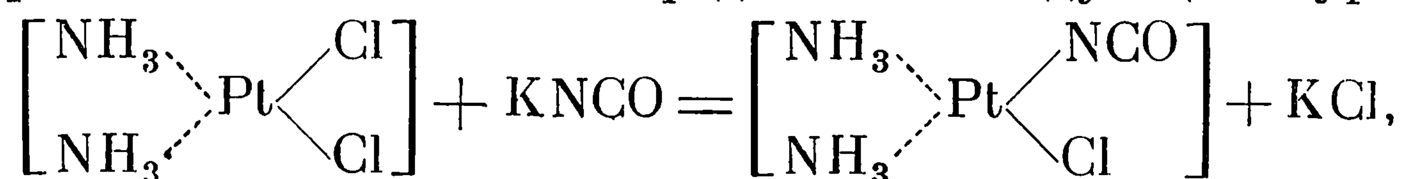
Для получения свободного хлорохлорида $[Pt3NH_3Cl]Cl$ розовый хлороплатинит обрабатывают хлоридом I основания Рейзе, которого следует брать в количестве, несколько меньшем теоретически рассчитанного по реакции



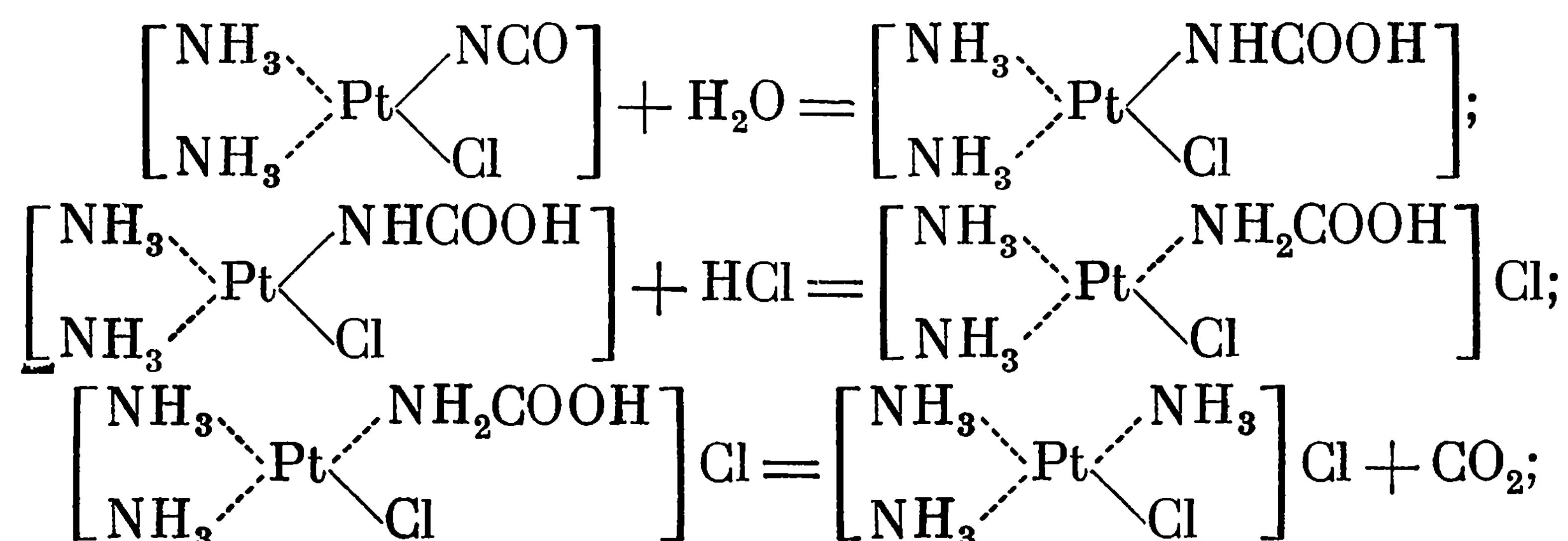
$$[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = 2[Pt3NH_3Cl]Cl + [Pt4NH_3]PtCl_4.$$

При этом осаждается зеленая соль Магнуса, а в фильтрате получается искомый хлорид, который добывается сгущением раствора в разреженном пространстве и кристаллизацией из разбавленного спирта.

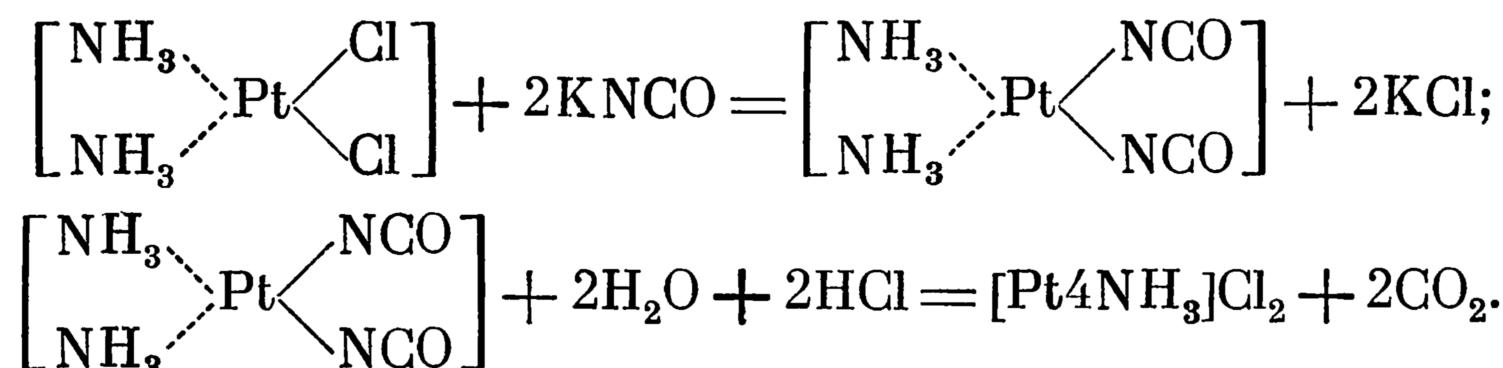
Механизм реакций, приводящих к образованию хлорида Клеве при действии циановокалиевой соли и соляной кислоты на хлорид Пейроне, по всей вероятности, может быть представлен следующими уравнениями:



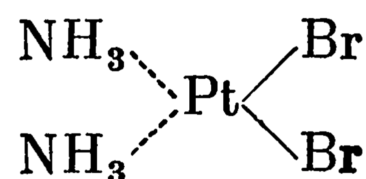
$$\left[\begin{matrix} NH_3 & & Cl \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix}\right] + KNCO = \left[\begin{matrix} NH_3 & & NCO \\ & Pt & \\ NH_3 & & Cl \end{matrix}\right] + KCl,$$



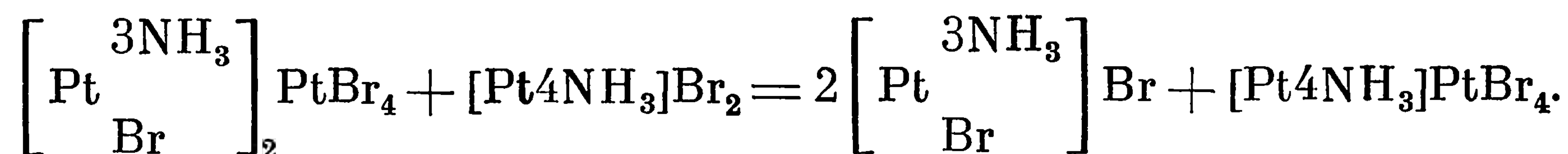
Наряду с этим происходят побочные реакции, ведущие к образованию I основания Рейзе, например



Если в только что описанной реакции вместо хлорида Пейроне исходить из соответствующего бромистого соединения



и в дальнейших операциях соляную кислоту заменить бромистоводородной, то получается раствор, содержащий бромобромид $[Pt3NH_3Br]Br$ ряда Клеве с примесью бромида I основания Рейзе $[Pt4NH_3]Br_2$. Бромоплатинит калия $K_2[PtBr_4]$ вызывает в таком растворе выделение обильного осадка грязно-зеленого цвета, содержащего смесь солей $[Pt3NH_3Br]_2PtBr_4$ и аналога зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtBr_4$, не так давно описанного Биильманом и Андерсеном.[30] Эту смесь извлекают горячей водой, подкисленной несколькими каплями HBr. Из горячего фильтрата (на фильтре остается бромоплатинит I основания Рейзе) выделяется тогда комплексная соль $[Pt3NH_3Br]_2PtBr_4$, аналогичная хлороплатиниту Клеве. Она образует красивые фиолетовые пластинки и кристаллизуется с 1 мол. воды, которую теряет при 100°. Она довольно легко растворима в горячей воде. Из такого раствора бромид I основания Рейзе осаждает зеленую соль Биильмана и Андерсена, а в растворе получается бромобромид $[Pt3NH_3Br]Br$:



[30] Biilmann E., Andersen A. C., Ber., 1903, 36, 1565.

Исследование вышеописанной реакции, применение ее к различным случаям и изучение ее механизма продолжаются в нашей лаборатории.

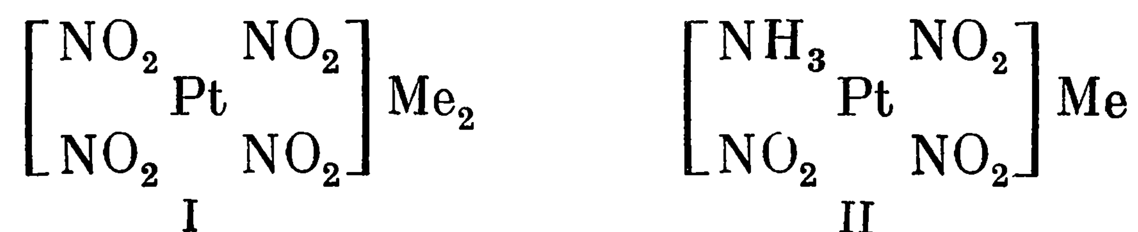
V. ОБ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТОНИТРИТА [31]

(Совместно с С. С. Кильтыновичем)

Хотя платиновоаммиачные соединения, отвечающие эмпирическому составу $PtX_2 \cdot nNH_3$ и происходящие от двухвалентной платины, были открыты еще в первой половине прошлого века Магнусом, Рейзе и Пейроне, а впоследствии подробнее исследованы Клеве, Иергенсеном, Косса, Вернером, Класоном и др., однако до сего времени сравнительно полные и точные сведения имеются лишь о ряде соединений двухлористой платины (X=Cl) $PtCl_2 \cdot nNH_3$. Наоборот, соединения аналогичного состава с другими кислотными остатками (X=F, Br, I, CN, SCN, NO_2, NO_3, SO_3, SO_4, SO_3H, CO_3, C_2O_4 и пр.) исследованы крайне неполно. В особенности почти отсутствуют данные относительно условий перехода одних соединений в другие, перехода, связанного как со взаимным замещением различных кислотных остатков, так и с изменением числа частиц NH_3 в комплексной молекуле. Между тем изучение такого рода превращений представляет большой интерес, ибо обещает дать ценные результаты для характеристики комплексных соединений прежде всего с точки зрения их структуры, которая и до сего времени составляет предмет спора, и во всяком случае, не может считаться выясненной во всех деталях. С другой стороны, изучение той зависимости, которая существует между степенью устойчивости комплексного соединения и его составом (числом молекул NH_3 и характером остатков X) представляет самостоятельный интерес с точки зрения представлений о главных и побочных единицах сродства и учения об электросродстве, развитого Абеггом и Бодлендером. С экспериментальной стороны этот вопрос еще совсем недавно был предметом подробных исследований Эфраима, которые, впрочем, почти не коснулись пока соединений платины и ее спутников.

В целях пополнения указанного пробела в нашей лаборатории предпринят ряд исследований, к числу которых относится и предлагаемая работа, посвященная ближайшему изучению ряда аммиачных соединений платонитрита $Pt(NO_2)_2 \cdot nNH_3$.

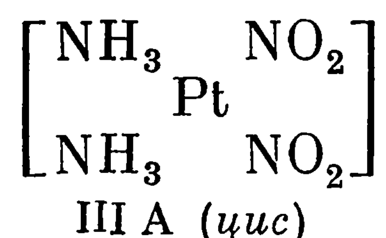
Известные аналогии и теоретические соображения позволяют предвидеть в этом ряду существование следующих членов, которые мы расположим в порядке возрастающего содержания NH_3 и для формулировки которых воспользуемся теорией А. Вернера:

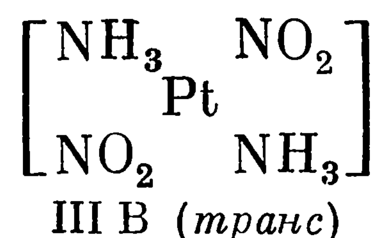


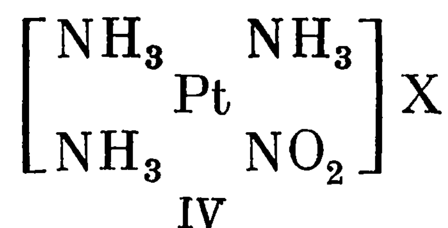
$$\left[\begin{matrix} NO_2 & & NO_2 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NO_2 \end{matrix}\right] Me_2 \qquad \left[\begin{matrix} NH_3 & & NO_2 \\ & Pt & \\ NO_2 & & NO_2 \end{matrix}\right] Me$$

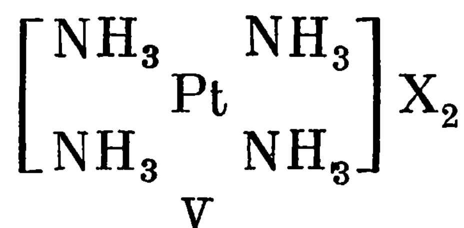
I II

[31] Эта работа была впервые напечатана в J. Chem. Soc., 1916, 109, 1286. — *Прим. ред.*

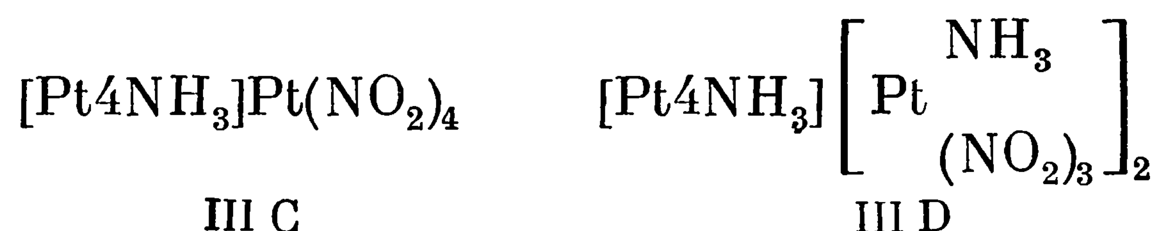

III A (*цис*)

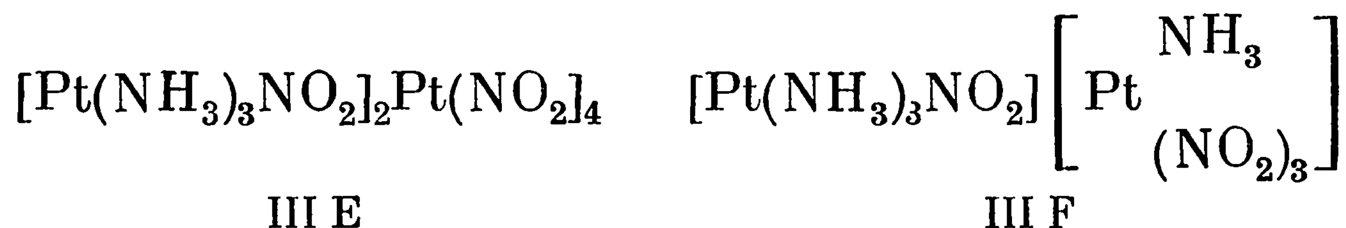

III B (*транс*)


IV


V

Кроме того, возможны еще полимеры, отвечающие тому же эмпирическому составу $Pt(NO_2)_2 \cdot 2NH_3$, что и изомеры III A и III B,


III C III D

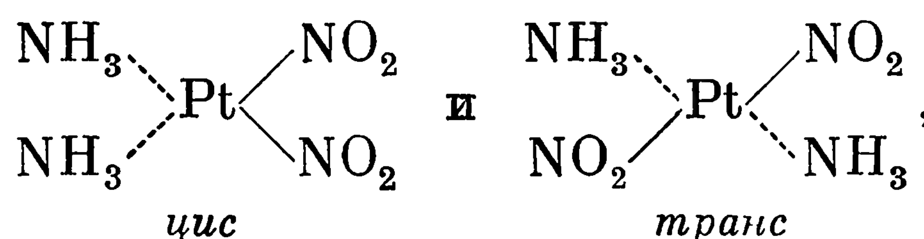

III E III F

Из всего этого ряда соединения, соответствующие формулам II, IV, III D, III E и III F, вообще еще не получены, остальные, хотя и известны. но сведения о них отличаются крайней неполнотой. Исключение до известной степени составляют только платонитриты $[Pt(NO_2)_4]Me_2$ (формула I), сравнительно подробно изученные Лангом, Нильсоном и особенно Везе.

Мы поставили себе задачей, кроме более подробного изучения всего ряда и пополнения его получением недостающих звеньев, дать возможно полную характеристику изомерных соединений $[Pt(NO_2)_2 2NH_3]$ (III A и III B) и установить взаимную связь между этими последними и другими изомерами общего состава $PtX_2 \cdot 2NH_3$.

I

Изомерные соединения

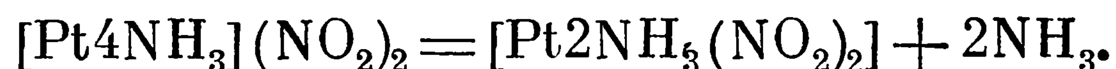

цис *транс*

впервые описанные Лангом[32] и Везе[33], получаются, по указанию этих авторов, нагреванием соответствующих хлористых соединений (соли Пейроне и соли II основания Рейзе) с KNO_2 (или $AgNO_2$) и несколькими каплями

[32] J. prakt. Chem., 1861, **83**, 415.
[33] Bull. Soc. Chim., 1902, [3], **27**, 430.

уксусной кислоты или же действием окислов азота на соответствующие изомерные нитраты $[Pt2NH_3(NO_3)_2]$.

Соединение, отвечающее конфигурации *транс*, может быть также получено из нитрита I основания Рейзе нагреванием до 140—150°:



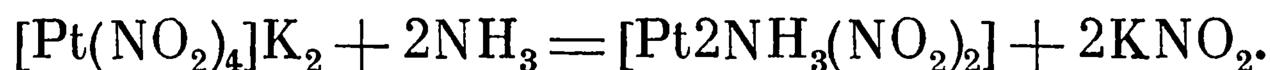
$$[Pt4NH_3](NO_2)_2 = [Pt2NH_3(NO_2)_2] + 2NH_3.$$

Наконец, Ланг получил вещество, отвечающее составу $Pt \cdot 2NH_3 (NO_2)_2$ при действии аммиака на платонитрит калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$, а совсем недавно Везе показал, что то же соединение образуется при действии аммиака на растворимые оксалатонитриты, например на $K_2[PtC_2O_4(NO_2)_2]$. Соединение, полученное таким образом, Ланг, а вслед за ним Везе считают за производное платозаммина, т. е. за относящееся к ряду *транс* по системе Вернера.

В пользу такого взгляда (который, впрочем, Лангом[34] был высказан лишь в предположительной форме) ни тем, ни другим автором не приведено сколько-нибудь убедительных данных, а между тем, приняв его, мы должны были бы допустить, что платонитриты существенно иначе относятся к аммиаку, чем хлороплатиниты, на которые, как известно, аммиак, а также органические амины действуют с образованием соединений *цис*-ряда.

Ввиду сказанного представлялось прежде всего интересным подвергнуть всестороннему изучению соединения общей формулы $Pt \cdot 2NH_3(NO_2)_2$, образующиеся как при действии растворимых нитритов на хлориды Пейроне и II основания Рейзе, так и при действии аммиака на платонитрит калия. Относительно первых двух веществ имеется полное основание предполагать, что они отвечают той же конфигурации, как и исходные хлориды, что, следовательно, они являются соответственно *цис*- и *транс*-модификациями динитродиамминплатины.[35] Поэтому путем сравнения с ними представлялось возможным выяснить и строение третьего соединения, полученного Лангом и Везе при действии аммиака на растворимые платонитриты.

Прямой опыт показал нам, что прибавление аммиака к раствору платонитрита калия уже на холоду почти немедленно влечет за собой выделение обильного осадка, состоящего из тонких почти бесцветных иголочек с выходом, близким к теоретическому. Реакция идет согласно уравнению



$$[Pt(NO_2)_4]K_2 + 2NH_3 = [Pt2NH_3(NO_2)_2] + 2KNO_2.$$

Вещество может быть перекристаллизовано из горячей воды. Состав его отвечает формуле $[Pt \cdot 2NH_3(NO_2)_2]$.

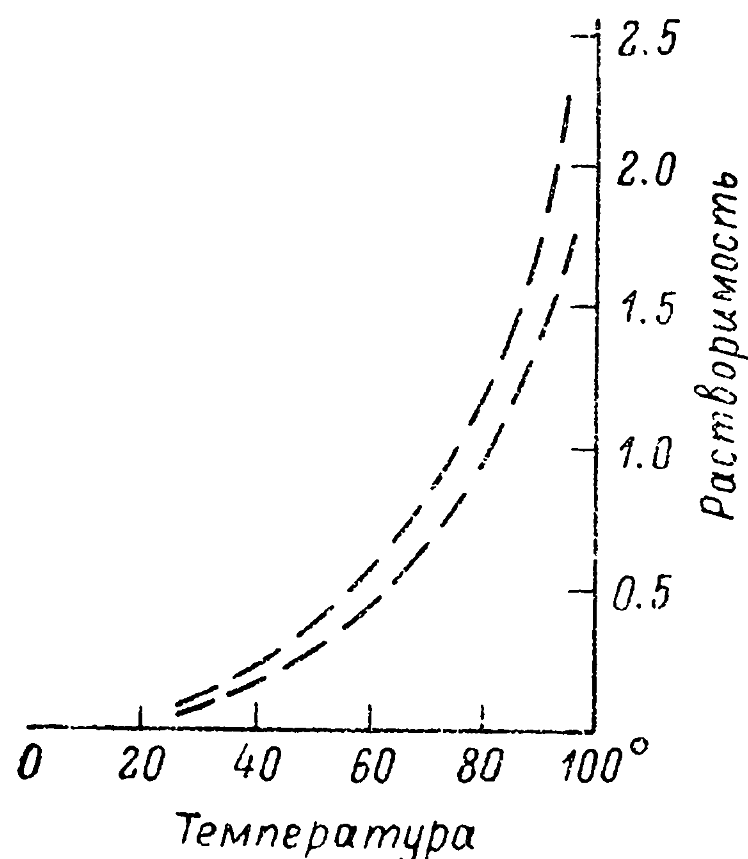
---

[34] Loc. cit.

[35] Справедливость такого предположения подтверждается нижеприводимыми превращениями этих соединений, в особенности обратным переходом от них к *цис*- и *транс*-дихлордиамминплатине.

Навеска 0.1495 г: 0.0913 г Pt
» 0.1518 г: 24.5 см^3 азота (21°, 740 мм).
Найдено, %: Pt 61.07; N 17.79
$[Pt2NH_3(NO_2)_2]$. Вычислено, %: Pt 60.76; N 17.44

Для сравнения были приготовлены обе изомерные модификации $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$ действием нитрита натрия на хлориды Пейроне и II основания Рейзе в растворе, слегка подкисленном уксусной кислотой, при осторожном нагревании. Оба препарата были очищены кристаллизацией из горячей воды.



Сравнение всех этих препаратов показало, что уже по внешнему виду кристаллов вещество Ланга и Везе, полученное из NH_3 и $K_2Pt(NO_2)_4$, ничем существенно не отличается от нитрита, полученного путем обменного разложения из соли Пейроне. В обоих случаях при кристаллизации из горячего водного раствора всегда выделяются длинные иглы, отличающиеся той особенностью, что они в свежеприготовленном состоянии обладают бледно-зеленым цветом, который при хранении постепенно переходит в бледно-желтый; затем он почти совершенно исчезает.

Вещество, испытавшее подобное изменение, после новой кристаллизации опять принимает бледно-зеленый цвет, снова исчезающий при хранении,[36] и т. д.

Наоборот, между соединением Ланга—Везе и нитритом, заведомо отвечающим конфигурации *транс*, существует довольно резкая разница. *Транс*-динитродиамминплатина чаще всего кристаллизуется в широких и плоских призмах или же в кристаллах, равномерно развитых по всем направлениям, чего никогда не бывает с *цис*-изомером. Появление зеленоватого окрашивания у *транс*-изомера никогда не наблюдается.

Вполне ясные черты различия между *цис*- и *транс*-изомером были найдены при изучении р а с т в о р и м о с т и этих тел в воде. В пределах между 25 и 95° растворимость первого изомера больше растворимости второго, хотя общий характер кривых (рисунок) в обоих случаях и является аналогичным.

---

[36] Причина этого явления пока не выяснена. Возможно, что она кроется в каком-либо процессе изомеризации, что, например, в свежеперекристаллизованном веществе (или в части его) способ связи атома платины с группой NO_2 иной, нежели в веществе, которое сохранялось в течение некоторого времени в твердом состоянии. Пока, однако, нам не удалось найти каких-либо других отличий (кроме окраски) между препаратами, окрашенными в желтоватый и в бледно-зеленый цвет. Всего вероятнее, что бледно-зеленый цвет обусловливается минимальным количеством примеси, появляющейся при перекристаллизации вещества из горячего водного раствора.

Вот данные наших опытов:

В 100 г воды растворяется
цис-изомера. . . при 25° : 0.082 г; при 63°: 0.66 г; при 94.5°: 2.32 г
транс-изомера. . . при 25°: 0.063 г; при 63°: 0.49 г; при 74°: 0.81 г; при 95°: 1.85 г

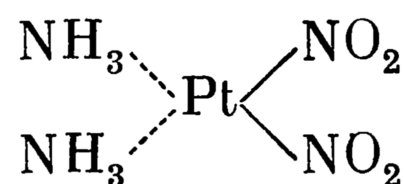
Более полное сравнение растворимости различных препаратов, произведенное при 25°, обнаружило следующее. Растворимость соединения Ланга—Везе практически совпадает с растворимостью *цис*-изомера (0.082 г в 100 г воды) и существенно разнится от растворимости изомера *транс* (0.063 г в 100 г). Если же для определения взять смесь соли Ланга—Везе и заведомого *цис*-изомера, то получается растворимость, свойственная последнему; другими словами, оба тела ведут себя как идентичные вещества. Наоборот, производя определение со смесью соединения Ланга—Везе и *транс*-изомером, мы получили величину, близкую к сумме растворимостей обоих изомеров.

При 25° в 100 г воды растворяется:

I	II	III
$Pt \cdot 2NH_3(NO_2)_2$	Вещество Ланга—Везе	$Pt \cdot 2NH_3(NO_2)_2$
цис	(из NH_3 и $K_2Pt(NO_2)_4$)	*транс*
0.083	0.082	0.063

Для смеси I+II была получена величина 0.0817 вместо 0.082, тогда как смесь II+III дала 0.146 вместо рассчитанной 0.145.

Для сравнения, кроме того, была определена растворимость платонитрита I основания Рейзе. Она оказалась весьма незначительной: 0.011 г в 100 г воды при 25°. Приведенных данных совершенно достаточно для того, чтобы считать установленным принадлежность соединения Ланга—Везе, вопреки мнению этих авторов, к ряду *цис*:

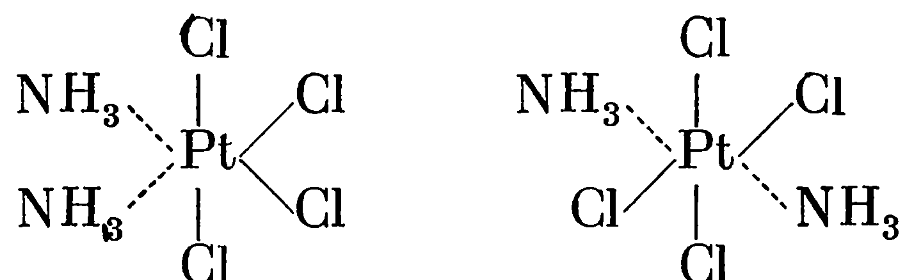


Мы считали, однако, полезным подтвердить этот вывод данными сравнительного химического исследования препаратов различного происхождения, тем более что ближайшее изучение превращений в группе аммиакатов платонитрита, как уже было указано, всецело входило в нашу задачу.

Как было упомянуто выше, из всех соединений ряда $PtX_2 \cdot nNH_3$, а в частности, из соединений, отвечающих общей формуле $PtX_2 \cdot 2NH_3$, лучше других охарактеризованы те, для которых X=Cl, т. е. хлориды Пейроне и II основания Рейзе, а потому при определении конфигурации любого тела формулы $PtX_2 \cdot 2NH_3$ надежнее всего можно сделать это, установив его филиацию с одним из хлоридов соответствующего состава.

Непосредственное замещение NO_2-группы хлором в наших соединениях, по-видимому, невозможно. Оно, однако, легко может быть осуществлено косвенным путем. При действии соляной кислоты на *цис*- и

транс-изомеры динитродиамминплатины одновременно идет вытеснение нитрогруппы хлором и процесс окисления, благодаря которому платина переходит в четырехвалентное состояние. В результате получаются вместо солей Пейроне и Рейзе продукты присоединения к ним хлора

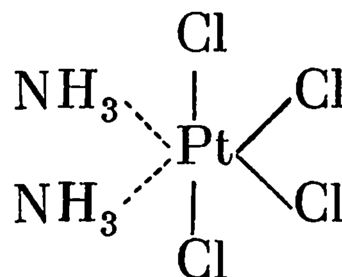


а от этих последних уже нетрудно посредством восстановления перейти к самим хлоридам Пейроне и Рейзе. Для этой цели удобнее всего оказалось воспользоваться щавелевокалиевой солью, с которой реакция идет по уравнению



$$[Pt2NH_3Cl_4] + K_2C_2O_4 = [Pt2NH_3Cl_2] + 2KCl + 2CO_2.$$

Препарат II (из $K_2Pt(NO_2)_4$ и NH_3), нагретый до кипения с десятерным количеством соляной кислоты уд. в. 1.19, сначала перешел в раствор с голубовато-зеленым цветом, а затем из раствора выделился желтый кристаллический осадок, по внешнему виду, по данным анализа и по химическим превращениям идентичный с известным хлоридом Клеве



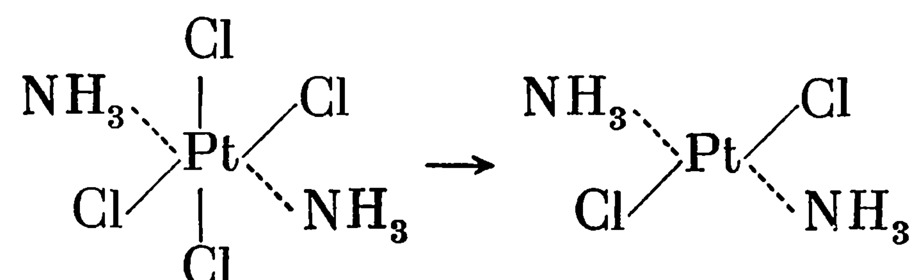
Анализ препарата, перекристаллизованного из горячей воды, подкисленной HCl, дал такие результаты:

Навеска 0.1239: 0.0650 Pt
» 0.1682: 0.2591 AgCl
Найдено, %: Pt 52.46; Cl 38.13
$PtN_2H_6Cl_4$. Вычислено, %: Pt 52.60; Cl 38.23

После кипячения со щавелевой кислотой в течение нескольких минут с последующим прибавлением к горячему раствору соляной кислоты из жидкости выделились характерные кристаллы хлорида Пейроне, которые легко могли быть идентифицированы с помощью реакции, предложенной одним из нас[37] (черно-зеленое окрашивание от прибавления крепкой серной кислоты). Этими данными для препарата II, а следовательно и для идентичного с ним препарата I (из хлорида Пейроне и $NaNO_2$), со всей возможной строгостью может считаться установленной конфигурация *цис*.

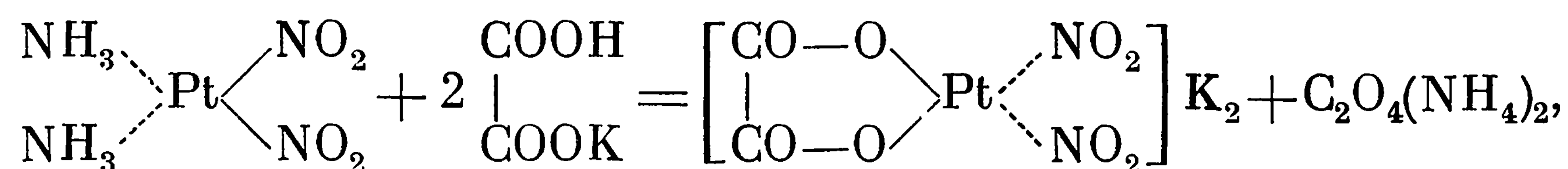
[37] См. с. 304 наст. изд. — *Прим. ред.*

Изомерная модификация динитродиамминплатины III при обработке соляной кислотой, как и следовало ожидать, дала соль Жерара, которая при восстановлении щавелевой кислотой перешла в хлорид II основания Рейзе:



Таким образом, для препарата III была подтверждена конфигурация *транс*.

Весьма интересное различие между *цис*- и *транс*-модификациями динитродиамминплатины проявляется в неодинаковом их отношении к нагреванию с кислым оксалатом калия. Между тем как из модификации *цис* при этом происходит полное удаление аммиака с образованием динитроплатозооксалата калия, впервые полученного Везе:



соответствующий *транс*-изомер в тех же условиях почти не изменяется, при более же долгом нагревании дает продукты совершенно иного характера.

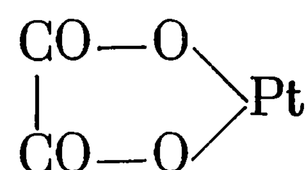
Комплексная соль $[(C_2O_4)Pt(NO_2)_2]K_2$ была идентифицирована по образованию характерной труднорастворимой соли $Pt4NH_3[Pt(C_2O_4)(NO_2)_2]$ (оранжево-желтые иголочки), которую она дает с хлоридом I основания Рейзе, а также по реакции с аммиаком, при которой, в согласии с наблюдениями Везе, образуется *цис*-динитродиамминплатина:



$$K_2[PtC_2O_4(NO_2)_2] + 2NH_3 = [Pt2NH_3(NO_2)_2] + K_2C_2O_4.$$

Перекристаллизованная из горячей воды, соль эта содержала 60.96% Pt вместо рассчитанных по теории 61.14%.

Приведенное различие между двумя модификациями динитродиамминплатины может служить непосредственным доказательством *цис*-конфигурации одной из них, и именно той самой, которой мы приписали эту последнюю. Дело в том, что, по стереохимическим соображениям и согласно теории Вернера, образование циклической связи между атомом платины и остатками щавелевой кислоты



возможно в том только случае, если компоненты комплексной молекулы, на место которых вступает этот остаток, занимают по отношению друг

к другу положение *цис*. Но остаток C_2O_4 в данном случае вступает на место д в у х молекул NH_3, для которых таким образом и устанавливается взаимная ориентация *цис*.

Подобный прием не раз уже применялся А. Вернером и Пфейффером, и притом с выдающимся успехом, для определения стереохимической конфигурации комплексных соединений кобальта и хрома.

II

Известно, что изомерные хлориды Пейроне и II основания Рейзе при действии аммиака переходят в хлорид I основания Рейзе:



$$[Pt2NH_3Cl_2]+2NH_3=[Pt4NH_3]Cl_2.$$

При осторожном ведении реакции, именно, если избегать избытка аммиака и продолжительного нагревания, можно изолировать в качестве промежуточного продукта соль Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$,[38] хотя последняя обычно образуется лишь в самых незначительных количествах.

Отношение аммиака к *транс*-динитродиамминплатине было изучено Лангом,[39] который нашел, что в данном случае присоединения NH_3 вообще не происходит. Что же касается до *цис*-изомера, то его отношение к NH_3, по-видимому, еще не было предметом изучения.

Изучая действие аммиака на оба изомера, мы пришли к заключению, что показания Ланга, перешедшие в справочные руководства, не отвечают действительности. На самом деле, и тот и другой изомеры легко присоединяют по одной молекуле NH_3, причем можно без труда провести реакцию таким образом, чтобы единственным продуктом ее было соединение $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$, представляющее аналог хлорохлорида Клеве ($[Pt3NH_3Cl]Cl$) и отвечающее схеме IV в вышеприведенном обзоре (с. 342) возможных по теории Вернера аммиачных соединений платонитрита. Первоначально присутствие иона $[Pt3NH_3NO_2]^+$ в растворе было доказано получением характерного хлороплатинита $[Pt3NH_3NO_2]_2PtCl_4$, а затем удалось выделить и самое соединение $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$.

0.5 г *цис*-динитродиамминплатины нагревались на водяной бане с 15 см^3 8 $^1/_2$%-ного NH_3 и с 15 см^3 воды при частом взбалтывании. При этом скоро все переходит в раствор; по охлаждении жидкость профильтровывалась и слегка подкислялась уксусной кислотой. Прибавление к ней 1 г хлороплатинита калия в нескольких кубических сантиметрах воды вызывало немедленное образование обильного кристаллического осадка семожно-красного цвета, почти нерастворимого в воде и состоящего из маленьких блестящих табличек. По внешнему виду вещество это чрезвычайно напоминало хлороплатинит Клеве $[Pt3NH_3Cl]_2PtCl_4$, и анализ его показал, что оно обладает совершенно аналогичным составом, отвечающим формуле $[Pt3NH_3NO_2]_2PtCl_4$.

---

[38] Ср. предыдущую статью Л. А. Чугаева. (См. с. 338 наст. изд. — *Прим. ред.*).
[39] J. prakt. Chem., 1861, 83, 418.

Вещество не изменялось в весе при нагревании до 100°.

Навеска 0.1398 г: 0.0887 г Pt
» 0.1581 г: 18. см^3 азота (22°, 740 мм)
» 0.1642 г: 0.1009 г AgCl
Найдено, %: Pt 63.45; N 12.49; Cl 15.22
$Pt_3N_8H_{18}O_4Cl_4$. Вычислено, %: Pt 63.54; N 12.16; Cl 15.39

Подобные же результаты были получены и в том случае, когда исходным материалом служила *цис*-динитродиамминплатина, приготовленная из хлорида Пейроне и $NaNO_2$. Для этого случая анализ хлороплатинита дал такие результаты:

Навеска 0.1168 г: 0.0740 г Pt
» 0.1485 г: 0.0926 г AgCl
Найдено, %: Pt 63.37; Cl 15.43
$Pt_3N_8H_{18}O_4Cl_4$. Вычислено, %: Pt 63.54; Cl 15.39

Транс-динитродиамминплатина также переходит в раствор при нагревании с водным аммиаком, хотя и несколько труднее, нежели *цис*-изомер.

Осаждение раствора, подкисленного уксусной кислотой, прибавлением хлороплатинита и в этом случае дало продукт, по всем своим свойствам неотличимый от только что описанного соединения $[Pt3NH_3NO_2]_2PtCl_4$, что было подтверждено и анализом:

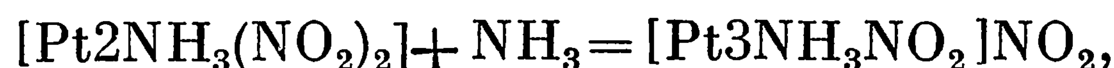
Навеска 0.1363 г: 0.0865 г Pt
» 0.1366 г: 14.7 см^3 азота (22°, 755 мм)
» 0.1464 г: 0.0905 г AgCl
Найдено, %: Pt 63.46; N 12.05; Cl 15.31
$Pt_3N_8H_{18}O_4Cl$. Вычислено, %: Pt 63.54; N 12.16; Cl 15.39

Идентичность препаратов хлороплатинита I — из *цис*- и II — из *транс*-динитродиамминплатины была, кроме того, проверена посредством определения растворимости, причем оказалось, что при 25° в 100 г воды растворяется:

I	II	Смесь I + II
0.072 г	0.077 г	0.078 г

Принимая во внимание, что хлороплатинит $[Pt3NH_3NO_2]_2PtCl_4$ не особенно устойчив в водном растворе, согласие должно быть признано удовлетворительным.

Только что приведенные факты заставляют считать, что взаимодействие между изомерными модификациями динитродиамминплатины и водным аммиаком действительно сопровождается образованием платонитротриамминонитрита:



$$[Pt2NH_3(NO_2)_2] + NH_3 = [Pt3NH_3NO_2]NO_2,$$

причем наличность в растворе комплексного катиона $[Pt3NH_3NO_2]^+$ доказывается посредством обменного разложения с K_2PtCl_4:



$$2[Pt3NH_3NO_2]NO_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt3NH_3NO_2]_2PtCl_4 + 2KNO_2.$$

Действие аммиака на $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$, очевидно, сводится к вытеснению группы NO_2 из внутренней координационной сферы атома платины во внешнюю.

Для того чтобы иметь нитрит $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ in substantia, жидкость, полученную растворением *цис*- или *транс*-динитродиамминплатины в водном аммиаке, слегка упаривают на водяной бане (продолжительного нагревания следует избегать), охлаждают, отфильтровывают от выпавших кристаллов *транс*-динитродиамминплатины, и фильтрат осаждают большим количеством смеси спирта с эфиром. При этом выпадает бесцветный осадок, состоящий из тонких микроскопических иголочек и отличающийся большой растворимостью в воде. По своему составу и реакциям он вполне отвечает формуле $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$.

Навеска 0.1409 г: 0.0818 г Pt
» 0.1300 г: 23.5 см^3 N_2 (21°, 767 мм)
Найдено, %: Pt 57.65; N 20.67
$PtN_5H_9O_4$. Вычислено, %: Pt 57.70; N 20.71

Нитрит платонитротриаммина в водном растворе обнаруживает реакции, характерные для обоих ионов: $[NO_2]^-$ и $[Pt3NH_3NO_2]^+$. С подкисленным раствором иодистого калия и крахмального клейстера он немедленно дает синее окрашивание от выделяющегося иода. С другой стороны, с K_2PtCl_4 он образует описанный выше семожно-розовый хлороплатинит. Изомерные модификации динитродиамминплатины не дают этой реакции. Величина электропроводности нитрита ($\mu=96.5$ при 25° и $V=1000$ л.) также вполне согласуется с приписываемым ему строением.[40]

Исходя из раствора нитрита $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ может быть получен ряд других характерных производных, содержащих комплексный катион $[Pt3NH_3NO_2]^+$.

Б р о м о п л а т и н и т $[Pt3NH_3NO_2]_2PtBr_4$ легко получается осаждением раствора нитрита бромоплатинитом калия $[K_2PtBr_4]$. Он выделяется в виде фиолетовых пластинок, нередко образующих своеобразные сростки, с зазубренными краями, и по внешнему виду сильно напоминает только что описанный одним из нас бромоплатинит $[Pt3NH_3Br]_2PtBr_4$.[41]

Навеска 0.1037 г: 0.0553 г Pt
» 0.1402 г: 0.0747 г Pt
Найдено, %: Pt 53.33; 53.28
$Pt_3N_8H_{18}O_4Br_4$. Вычислено, %: Pt 53.26

П л а т о н и т р и т $[Pt3NH_3NO_2]_2Pt(NO_2)_4$ может быть получен подобным же образом из $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ и $K_2[Pt(NO_2)_4]$. Он образует иголочки бледно-желтого цвета, трудно растворимые в воде.

---

[40] См. следующую статью Л. А. Чугаева и Н. А. Владимирова. (См. с. 353 наст. изд. — *Прим. ред.*).

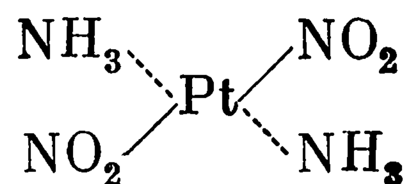
[41] См. с. 340 наст. изд. — *Прим. ред.*

Навеска 0.1102 г: 0.0668 г Pt
» 0.1229 г: 18.9 см^3 N_2 (18°, 766 мм)
» 0.1673 г: 26.1 см^3 N_2 (19.5°, 750.7 мм)
Найдено, %: Pt 60.62; N 17.83; 17.58
$Pt_3N_{12}H_{18}O_{12}$. Вычислено, %: Pt 60.76; N 17.44

Интересно отметить, что это вещество представляет полимер, а именно т р и м е р динитродиамминплатины, существование которого предвидится теорией Вернера, что и было отмечено нами выше (схема III E на с. 342).

Наиболее характерным свойством нитрита $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ является его необыкновенно малая степень устойчивости. При 100° он чрезвычайно легко теряет 1 молекулу NH_3 : 0.1564 г вещества после четырехчасового нагревания до 100° потеряли 0.0074 г, 0.1514 г потеряли 0.0073 г; или 4.73 и 4.83% NH_3. Теоретически отщеплению 1 молекулы аммиака отвечает потеря в весе 5.03%.

Продукт, получающийся при этой реакции, по всем признакам оказался тождественным с *транс*-динитродиамминплатиной



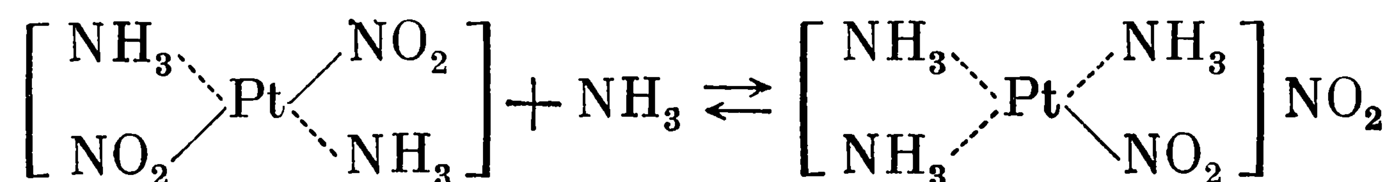
Это было подтверждено определением растворимости. При 25° в 100 ч воды растворяется 0.065 г продукта отщепления, тогда как для смеси его с препаратом *транс*-динитродиамминплатины была получена весьма близкая величина 0.0658 г.

Из сказанного видно, что представляется возможным легко осуществить изомеризацию *цис*-динитродиамминплатины в соответствующую *транс*-модификацию путем последовательного присоединения и отщепления NH_3.

Для этого нет даже надобности в выделении промежуточного продукта $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$. Достаточно растворить *цис*-модификацию в водном аммиаке и удалить избыток последнего кипячением раствора.

Если при этом исходить из *транс*-модификации, то она же получается обратно. Вероятно, это обстоятельство и ввело в заблуждение Ланга, заставив его думать, что аммиак совершенно не действует на *транс*-соединение.

В этом случае реакция между аммиаком и динитродиамминплатиной становится практически обратимой



и равновесие сдвигается то в ту, то в другую сторону в зависимости от того, увеличивается или уменьшается концентрация аммиака в растворе.

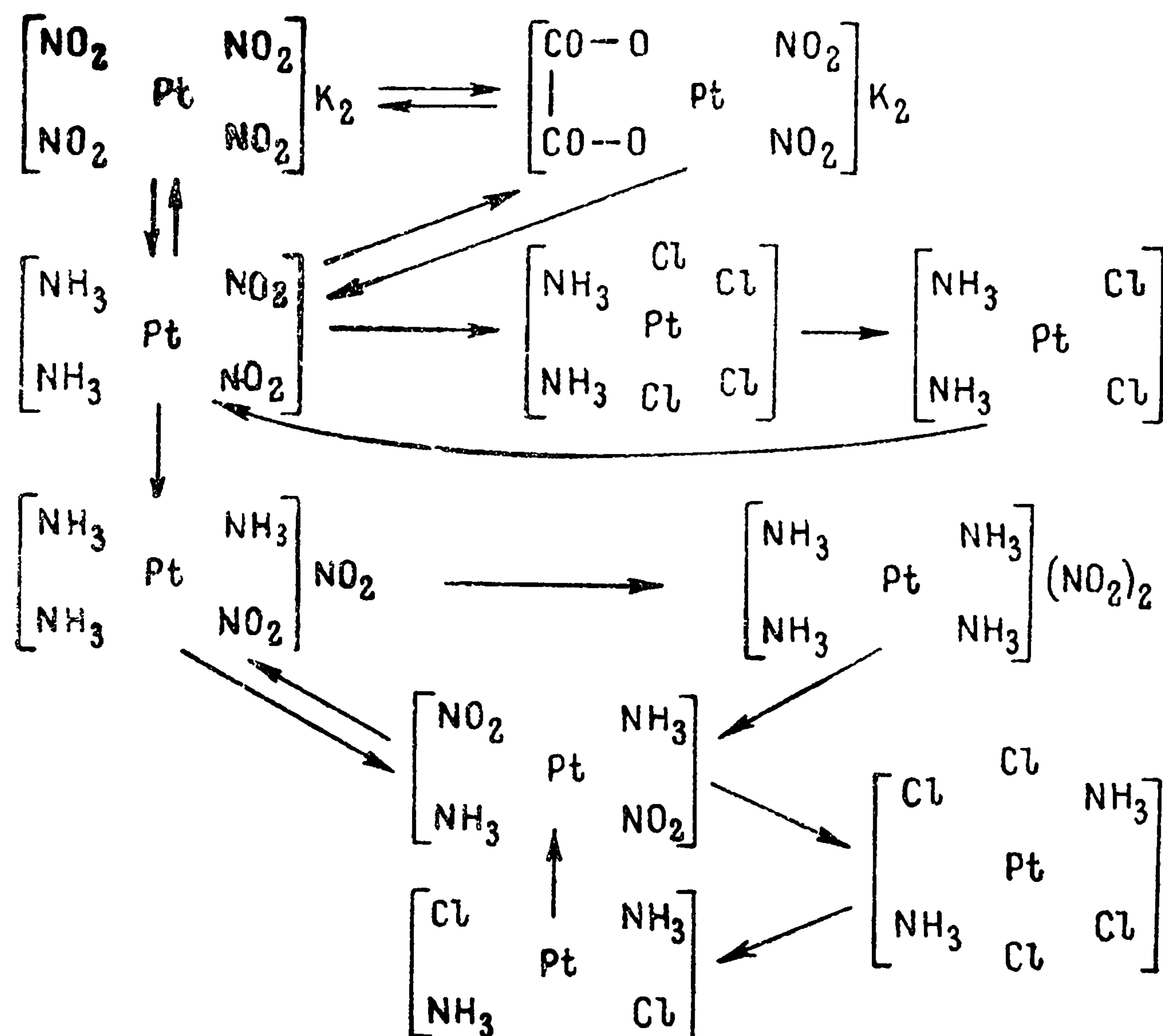
Малая устойчивость соединения $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$ приобретает особенный интерес при сопоставлении со свойствами нитрита I основания Рейзе, которое, по Лангу, теряет аммиак лишь при 140—150° и, следовательно, обладает явно меньшей упругостью диссоциации.

Если принять во внимание, что оба изомерных соединения $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$ не теряют аммиака не только при 140—150°, но и при более высокой температуре, то станет ясно, что мы имеем здесь тот своеобразный случай, когда упругость диссоциации комплексного аммиаката с повышением содержания NH_3 сначала увеличивается, а затем вновь понижается. Максимум упругости приходится как раз на открытое нами соединение $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$.

Поразительная легкость, с которой происходит отщепление NH_3 из соединения $[Pt3NH_3NO_2]NO_2$, становится понятной с точки зрения координационной теории Вернера, если в то же время принять во внимание резко выраженную тенденцию нитритной группы к вступлению в непосредственное сочетание с атомом платины.

Эта тенденция и является той движущей причиной, которая обусловливает столь легко идущее внедрение NO_2-группы во внутреннюю сферу, сопровождаемое вытеснением молекулы аммиака.

Связь между этой молекулой и атомом платины является малопрочной, что резко выступает по сравнению, например, с хлоридом Клеве $[Pt3NH_3Cl]Cl$. С этим интересно сопоставить, что нахождение нитритных групп в молекуле уменьшает прочность связи атома платины и с остальными двумя молекулами аммиака. Если, например, подвергнуть пере-



гонке с раствором едкой щелочи *цис*-модификацию динитродиамминплатины, то бо́льшая часть заключающегося в этом соединении аммиака отщепляется и переходит с водяными парами. Ничего подобного не происходит с хлоридом Пейроне $[Pt2NH_3Cl_2]$, в котором на месте нитритных групп находятся атомы хлора.

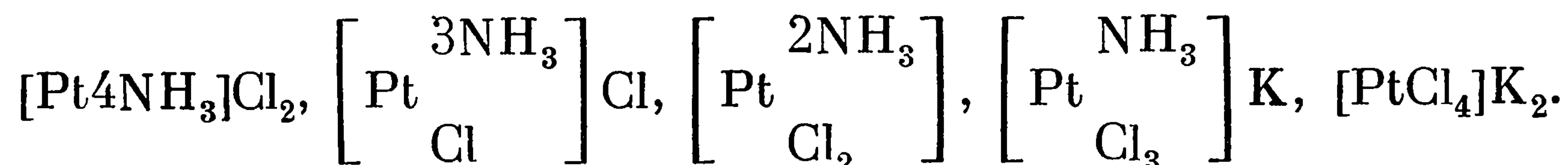
Систематическое исследование подобного рода влияния, оказываемого насыщением определенных единиц валентности (главных, по Вернеру) данного атома на степень прочности, с которой этот атом в состоянии удерживать остальные компоненты комплексной молекулы (при помощи побочных связей, по Вернеру), бесспорно, представляет большой интерес для выяснения химической природы комплексных соединений.

Сопоставим в виде общей схемы (см. с. 352) те взаимные соотношения и переходы между аммиакатами платонитрита и другими комплексными соединениями платины, которые были установлены в настоящем исследовании.

VI. ОБ ИЗМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В РЯДУ АММИАЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТОНИТРИТА

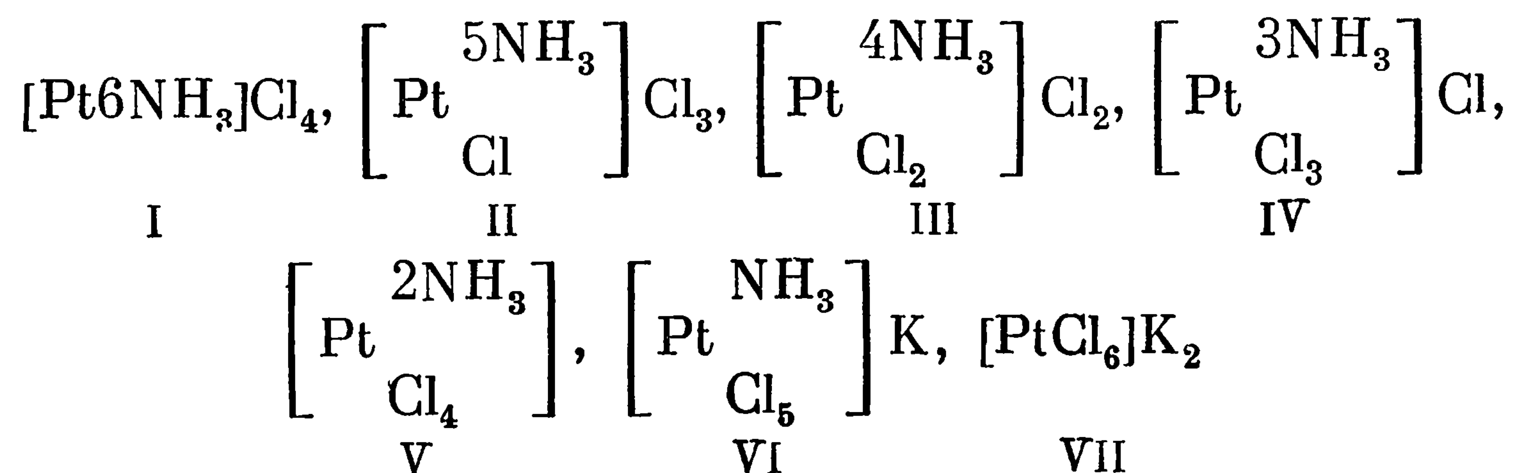
(Совместно с Н. А. Владимировым)

Известно, какое выдающееся значение имело изучение электропроводности в развитии наших взглядов на химическую природу и строение комплексных соединений. Кривые, приведенные в работе Вернера и Миолати, наглядно представляющие ход изменения молекулярной электропроводности комплекса в зависимости от содержания в нем аммиака, сделались классическими. К сожалению, однако, в силу технических затруднений, число п о л н ы х рядов, т. е. таких, все члены которых, предвидимые координационной теорией, были бы известны и доступны для измерения молекулярной электропроводности, до последнего времени оставалось крайне ограниченным. Еще недавно существовал в сущности только один такой совершенно законченный ряд, отвечающий аммиакатам двухлористой платины,



$$[Pt4NH_3]Cl_2,\ \left[Pt\begin{matrix}3NH_3\\Cl\end{matrix}\right]Cl,\ \left[Pt\begin{matrix}2NH_3\\Cl_2\end{matrix}\right],\ \left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]K,\ [PtCl_4]K_2.$$

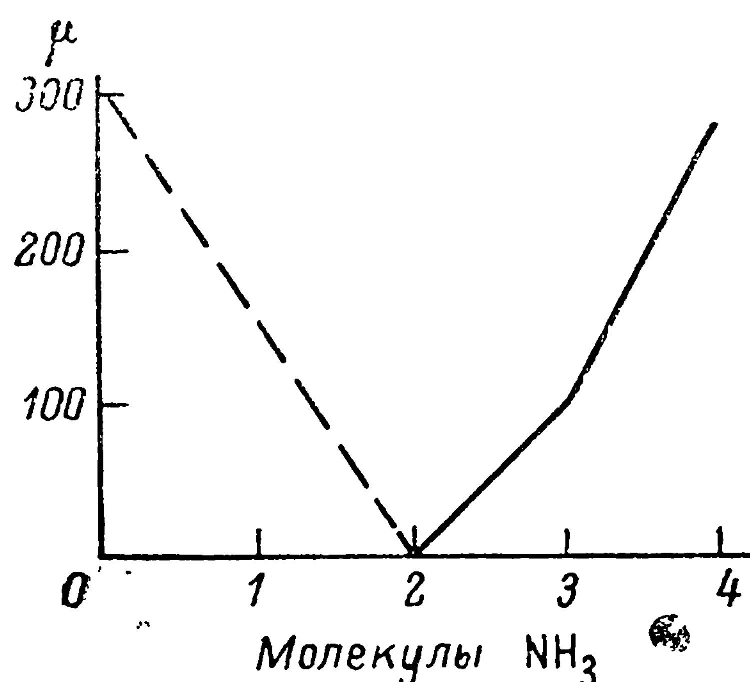
В ряду аммиакатов четыреххлористой платины



$$\underset{I}{[Pt6NH_3]Cl_4},\ \underset{II}{\left[Pt\begin{matrix}5NH_3\\Cl\end{matrix}\right]Cl_3},\ \underset{III}{\left[Pt\begin{matrix}4NH_3\\Cl_2\end{matrix}\right]Cl_2},\ \underset{IV}{\left[Pt\begin{matrix}3NH_3\\Cl_3\end{matrix}\right]Cl},$$

$$\underset{V}{\left[Pt\begin{matrix}2NH_3\\Cl_4\end{matrix}\right]},\ \underset{VI}{\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\Cl_5\end{matrix}\right]K},\ \underset{VII}{[PtCl_6]K_2}$$

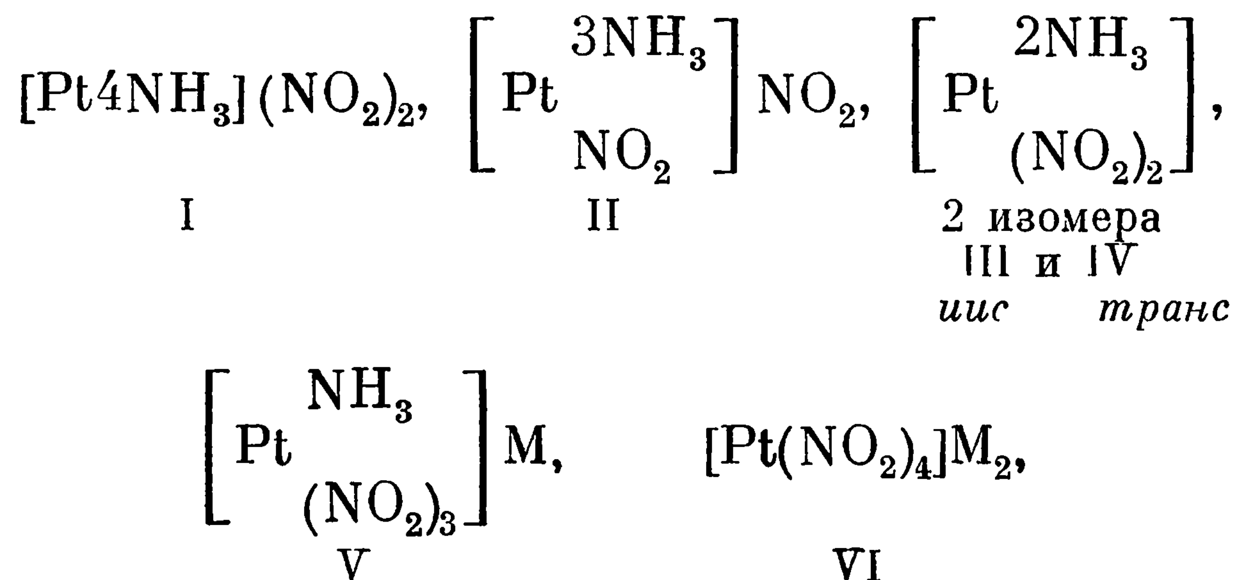
еще совсем недавно не хватало второго члена, принадлежащего к только что открытой в нашей лаборатории группе платиацидопентамминовых солей.



Подобные же дефекты и до сих пор еще имеются в рядах металлоаммиачных соединений кобальта и хрома.

Так, например, в ряду аммиачных соединений кобальтонитрита до сего времени не хватает члена $[CoNH_3(NO_2)_5]M_2$ и вообще неизвестно ни одного представителя, принадлежащего к типу $[CoNH_3X_5]M_2$, существование которого, однако, предвидится теорией.

С рассматриваемой точки зрения представляло некоторый интерес проследить за изменением электропроводности в ряду аммиакатов платонитрита



$$[Pt4NH_3](NO_2)_2, \quad \left[Pt\begin{matrix}3NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]NO_2, \quad \left[Pt\begin{matrix}2NH_3\\(NO_2)_2\end{matrix}\right],$$

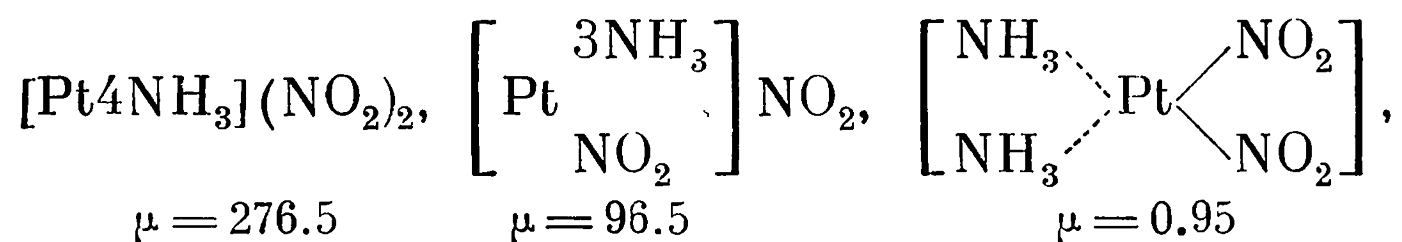
I — II — 2 изомера III и IV (*цис* — *транс*)

$$\left[Pt\begin{matrix}NH_3\\(NO_2)_3\end{matrix}\right]M, \quad [Pt(NO_2)_4]M_2,$$

V — VI

в котором после исследования Кильтыновича и одного из нас (см. предыдущую статью) не хватает только одного члена, именно V — принадлежащего к группе солей Косса. Соответствующие измерения электропроводности и были выполнены нами для температуры 25°, причем в схеме VI M=K. Результаты этих измерений сопоставлены в настоящей заметке и нанесены на прилагаемую диаграмму.

Все нижеприведенные величины молекулярной электропроводности относятся к растворам, заключавшим 1 г-мол. вещества в 1000 л:[42]

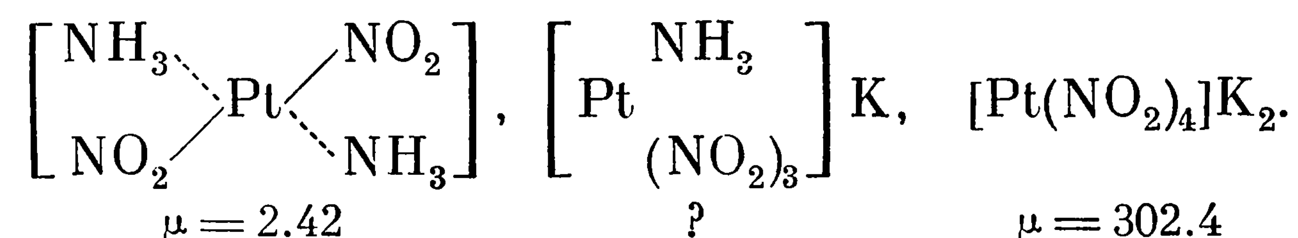


$$[Pt4NH_3](NO_2)_2, \quad \left[Pt\begin{matrix}3NH_3\\NO_2\end{matrix}\right]NO_2, \quad \left[\begin{matrix}NH_3\\NH_3\end{matrix}\!>\!Pt\!<\!\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}\right],$$

$\mu = 276.5$ — $\mu = 96.5$ — $\mu = 0.95$

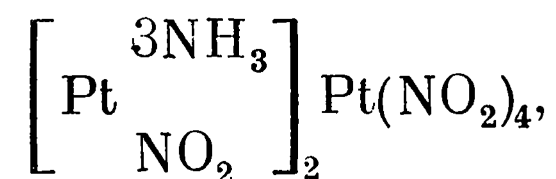
---

[42] Здесь и далее молекулярная электропроводность μ имеет размерность $Ом^{-1}\cdot см^2$. — *Прим. ред.*



Из приведенных цифр и в особенности из рассмотрения диаграммы видно, что аммиакаты платонитрита в отношении к изменению величин μ в зависимости от содержания NH_3 в комплексной молекуле воспроизводят классическую картину, впервые установленную Вернером и Миолати для аммиакатов $PtCl_2$.

С приведенными данными интересно сопоставить результаты измерений электропроводности сложной комплексной соли



представляющей тример динитродиамминплатины $[Pt2NH_3(NO_2)_2]$.

Между тем как молекулярная электропроводность μ обоих мономеров близка к $0(\mu=1-2)$, для тримера она оказалась значительно большей, именно 217 (1 грамм-молекула в 2000 л). Последняя величина близка к той, которая вычисляется путем суммирования подвижностей соответствующих ионов. На самом деле, принимая подвижность иона K^+ 70.6, находим из вышеприведенной цифры $\mu=302.4$ для $K_2[Pt(NO_2)_4]$ подвижность иона $[Pt(NO_2)_4]^{--}=161.2$.[43] С другой стороны, принимая подвижность иона NO_2^- за 73.5 и зная молекулярную электропроводность соли $[Pt3NH_3(NO_2)]NO_2$ $\mu=96.5$, находим для подвижности иона $[Pt3NH_3(NO_2)]^+$ значение 23.0. Суммируя $151.2+23 \times 2$, имеем для электропроводности соединения $[Pt3NH_3(NO_2)]_2Pt(NO_2)_4$ теоретическую величину 207.2,[44] тогда как опыт дает 217. При грубой приблизительности подобного расчета (для простоты всюду предполагается полная ионизация), такое согласие можно считать достаточно удовлетворительным.

[43] В первом издании ошибочно приведено значение 151.2. — *Прим. ред.*
[44] В первом издании ошибочно приведено значение 197.2. — *Прим. ред.*

1926 **19**

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ *[1]

ХИМИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ[2]

Химический метод определения структуры соединения основан на изучении для данного вещества ионных реакций обменного разложения. Основания этого метода были известны давно, и особенно мы обязаны в этом отношении Иергенсену. Но Вернер окончательно возвел этот метод в систему, и теперь он широко применяется в области комплексных соединений. Суть его заключается в том, что путем реакций обменного разложения можно установить присутствие какого-либо определенного иона, простого или комплексного, в целом ряде солей. Так, если мы возьмем ряд простых хлористых металлов, содержащих в своей молекуле простой ион Cl, то $AgNO_3$ образует хлористое серебро; таковы, например, NaCl, KCl, $MgCl_2$ и т. д. Но если мы имеем ряд двойных солей, в которых Cl содержится не в виде простого, а комплексного иона, то при действии $AgNO_3$ будет образовываться не AgCl, а соединение Ag с комплексным хлорсодержащим ионом; так, например, в ряду K_2PtCl_4, Na_2PtCl_4, $CaPtCl_4$ и т. д. $AgNO_3$ при взаимодействии с ними образует соль Ag_2PtCl_4 семожно-красного цвета.

Как видим, этот метод дает возможность установить, какие — комплексные или простые — ионы содержатся в молекуле. Разработка этого метода и нахождение новых ионных реакций обменного разложения составляла одну из задач, связанных с вопросом о структуре комплексных соединений, изученных в дальнейшем.

Во избежание повторений скажем еще несколько слов о методах, которыми мы пользовались при наших анализах. Последние чрезвычайно затруднительны ввиду легкой разлагаемости и летучести как самих комплексных соединений, так и продуктов их разложения; особенно это свойство выступает при определениях серы и хлора.

1. Определение платины. Навеска платинового комплекса смачивается каплей серной кислоты, которая затем осторожно выпаривается, причем комплекс разлагается и обугливается; затем постепенно усиливают нагревание и доводят до красного каления. Через 15 мин

---

* Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 57. (Полная монография работ Л. А. Чугаева и его учеников, произведенных ими за время его деятельности с 1908 г. по 1922 г. по этому вопросу в лабораториях неорганической химии Петроградского университета и Платинового института при Российской Академии наук. Составил Э. Фрицман. Применяются следующие обозначения: R — органический радикал, S′ — монотиоэфир, S″ — дитиоэфир, S″″ — тетрасульфид. — *Прим. Э. Х. Фрицмана*).

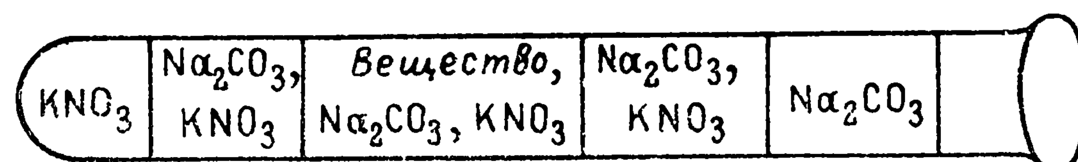
[1] См. комментарии, с. 454 наст. изд. — *Прим. ред.*

[2] Эта часть работы (с. 356—358) написана Э. Х. Фрицманом. — *Прим. ред.*

обычно заканчивается прокаливание. Необходимо проверять постоянство веса, что важно при анализе некоторых сульфидных соединений.

2. Определение палладия. Комплексное соединение смачивают в фарфоровом тигле каплей серной кислоты, которую осторожно выпаривают досуха, слабо прокаливают; по охлаждении пропускают в течение 10 мин ток водорода, нагревают сначала медленно, потом сильно в течение 20 мин и окончательно охлаждают в токе угольного ангидрида.

3. Определение серы. Применять здесь метод Кариуса для определения серы неудобно, так как всегда возможно образование устойчивых соединений с платиной. Были испытаны и другие способы, известные в литературе, как например сплавление с содой и селитрой, сплав-



ление с содой и перекисью натрия (способ Азбота), окисление водным раствором перекиси натрия (способ Эдингера), но все они оказались непригодными для сульфидных соединений платины. Более удовлетворительные результаты дает прокаливание анализируемого вещества со смесью соды и селитры в условиях, выработанных нашей лабораторией.

В тугоплавкую пробирку длиной в 30—40 см у запаянного конца насыпается сначала небольшой слой селитры, потом слой смеси из 3 ч. прокаленной соды и 1 ч. селитры, затем анализируемое вещество, хорошо перемешанное с той же смесью, далее следует еще больший слой, состоящий из 7 ч. соды и 1 ч. селитры, и, наконец, остальное пространство трубки заполняется чистой содой (см. рисунок). Такие смеси употреблялись для анализа моносульфидных соединений. При анализе же дисульфидных соединений для центральной части, т. е. для смешения с веществом, применялась смесь из 2 ч. соды и 1 ч. перекиси натрия (обычно около 12 г смеси), а для следующих за ней боковых частей — смесь из 5 ч. соды и 1 ч. перекиси натрия (обычно около 15 г смеси).

Трубку нагревают на маленькой печи для прокаливания трубок с четырьмя плоскими газовыми горелками, причем прокаливание начинают со слоя соды у открытого конца. Когда трубка в этом месте достаточно сильно нагрета, то зажигают следующую горелку и таким образом постепенно прокаливают всю трубку по направлению к запаянному концу. Прокаливание при таких условиях длится 2—3 ч. При этом следует заметить, что смесь селитры и соды, в особенности недостаточно обезвоженной, при прокаливании часто оседает, образуя в трубке канал, через который легко может улетучиваться часть серы; поэтому необходимо предварительно хорошо прокалить соду, которая тогда уже не оседает и хорошо задерживает всю серу.

Содержимое трубки после прокаливания представляет собою плотную спекшуюся массу, которую механически очень трудно извлечь. Еще труднее ее извлечь водой, так как с последней сода образует кристаллогидрат, который препятствует дальнейшему проникновению воды, вследствие чего растворение идет очень медленно и трубку может иногда разорвать. Оказалось, что лучше всего растворять содержимое трубки в соляной кислоте, приливая и выливая ее небольшими порциями. Полученный раствор отфильтровывается от платины, выпаривается на водяной бане досуха, вторично выпаривается с крепкой соляной кислотой для осаждения кремнекислоты. Здесь необходимо отметить, что при выпаривании выделяющиеся соли сильно расползаются по стенкам выпаривательной чашки. Для избежания такого нежелательного явления нужно следить за тем, чтобы края чашки были все время сухими, а главное — нельзя наливать сразу большое количество раствора. Кремнекислоту затем отфильтровывают, и в фильтрате осаждают серную кислоту обычным образом.

4. Определение хлора. Для этого, как показал наш богатый опыт, лучше всего пользоваться методом, состоящим в прокаливании вещества с окисью кальция; хотя этот способ и представляет некоторые неудобства, однако он дает вполне удовлетворительные результаты. Для этой цели берут тугоплавкую пробирку, запаянную с одного конца. На дно пробирки насыпают сначала небольшой слой негашеной извести, затем смесь анализируемого вещества с порошковатой известью, и далее всю остальную часть до выходного отверстия заполняют одной известью. Прокаливание ведут постепенно, начиная с открытого конца, как и при определении серы, для того чтобы летучие продукты, выделяющиеся при разложении вещества, и хлор проходили через раскаленный слой извести. После прокаливания содержимое трубки растворялось в слабой азотной кислоте, раствор отфильтровывался от платины и сернокислого кальция, и в фильтрате хлор осаждался азотнокислым серебром.

За последнее время в нашей лаборатории для такого рода определений стали применяться трубки из чистого никеля, длиною 35 см, диаметром 1.0 см, открытые с обоих концов, причем анализируемое вещество со смесью помещалось в середине, и дальнейшие слои шли в том же порядке, как упомянуто выше, симметрично к обоим открытым концам. Прокаливание велось с обоих концов к середине. Для выщелачивания содержимого трубки употреблялись специальные пробирки (длиною 40 см, диаметром 4—5 см), в которые помещалась никелевая трубка, затем наливалась дистиллированная вода и все это нагревалось до полного растворения или все содержимое удалялось и смывалось из трубки.

Такая замена стеклянных пробирок металлическими трубками имела целью избегнуть образования больших количеств кремнекислоты и возможного лопания стекла при прокаливании со щелочью. Кроме того, никелевая трубка могла служить большое число раз, тогда как стеклянная — обычно один раз вследствие сильного разъедания стекла едкой щелочью.

I. ОБ ИЗОМЕРНЫХ ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ, ОБРАЗУЕМЫХ ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ (ТИОЭФИРАМИ) [3]

(Совместно с В. Субботиным)

Способность органических сульфидов, или тиоэфиров, R_2S вступать в сочетание с металлическими солями, и в частности с солями платины, была открыта еще в 1853 г. Луаром.[4] Но только в 80-х годах прошлого столетия Бломстранд [5] и его ученики (Руделиус, Энебуске, Лендаль и Вейбуль) подвергли эти соединения более подробному изучению.

При этом Бломстранд, основываясь на близкой аналогии этих соединений с металлоаммиачными комплексами платины, распространил на них теоретические соображения, высказанные им ранее относительно химического строения платиновоаммиачных соединений.

В дальнейшем изучением тех же соединений, главным образом в отношении их химического строения, занимался другой шведский химик П. Класон.

К наиболее характерному и распространенному типу платиново-сульфидных комплексов, отвечающих двухвалентной платине и общей формуле $PtX_2 \cdot nR_2S$, относится ряд соединений, для которых $n=2$. Эти соединения отличаются устойчивостью и по большей части хорошо кристаллизуются. Кроме того, имеются указания на существование другого ряда: $PtX_2 \cdot 4R_2S$, представители которого отличаются крайне малой прочностью, так что в чистом состоянии ни одному из только что названных химиков получить их не удалось.

Соединения ряда $PtX_2 \cdot 2R_2S$ известны в двух, а в некоторых случаях — в трех изомерных модификациях. Впрочем, эта изомерия ограничена тем случаем, когда X в вышеприведенной общей формуле равен Cl. Для соединений с другими кислотными остатками (Br, I, NO_2 и пр.) изомерия исчезает. Представители одного из двух изомерных рядов, так называемого α-ряда, по Бломстранду, получаются при встряхивании сульфидов R_2S с теоретическим количеством хлороплатинита калия в водном растворе. Они отличаются желтым цветом и нерастворимостью в воде, но зато по большей части хорошо растворяются в обычных органических растворителях, особенно в хлороформе, затем в спирте и эфире. При встряхивании с водой и с избытком сульфида R_2S они переходят в раствор, который получается почти бесцветным и содержит вышеупомянутое неустойчивое соединение $PtCl_2 \cdot 4R_2S$. Последнее легко диссоциирует с образованием другого, так называемого β-изомера $PtCl_2 \cdot 2R_2S$. Этот последний, подобно α-модификации, обладает желтым цветом, но уже другого, более бледного и слегка зеленоватого оттенка, нерастворим в воде и обычно обладает меньшей растворимостью в органических растворителях по сравнению

[3] См.: Ber., 1910, 43, S. 1200. (Переделка статьи была начата Л. А. Чугаевым на русском языке. — *Прим. Э. Х. Фрицмана*).

[4] Loar A., Ann. Lieb., 1853, Bd 87, 369; Compt. rend., 1853, 36, 1095.

[5] Blomstrand C. W., J. prakt. Chem., 1883, [2], 27, 161; 1888, 38, 345, 497.

с α-модификацией. Сопоставляя условия образования и свойства этих соединений с условиями образования и свойствами ди- и тетраминовых соединений двухвалентной платины, Бломстранд приходит к заключению, что α-модификация типа $PtCl_2 \cdot 2R_2S$ отвечает солям основания Пейроне, между тем как β-модификация имеет своего аналога в солях II основания Рейзе, и что, наконец, неустойчивый тетрасульфидный комплекс $PtCl_2 \cdot 4R_2S$ аналогичен солям I основания Рейзе.

При всей аналогии с соответствующими соединениями аммиака и аминов изомерия платосульфидных комплексов отличается, однако, значительно меньшей степенью отчетливости и устойчивости. Изомерные модификации α и β легко переходят друг в друга при нагревании или даже без повышения температуры при хранении, под влиянием растворителей и т. п. Выше уже было упомянуто, что при переходе от хлоридов к другим производным типа $PtX_2 \cdot 2R_2S$, где $X = Br$, I, NO_2, NO_3 и т. д., изомерия вообще исчезает: устойчивой оказывается только одна модификация. Бломстранд предполагает, что она (по крайней мере, для бромидов и иодидов) отвечает β-модификации хлоридов. Вейбуль, на основании кристаллографических исследований (изоморфизм), наоборот, считает бромиды и иодиды обладающими тем же строением, что α-модификации по обозначению Бломстранда. Подобное же исчезновение изомерии наблюдается при переходе от соединений двухвалентной платины типа $PtCl_2 \cdot 2R_2S$ к соединениям типа $PtCl_4 \cdot 2R_2S$, где валентность платины равна четырем. Последнего рода соединения легко получаются из первых через прямое присоединение галоидов.

Бломстранду и его сотрудникам удалось получить также смешанные соединения типа $PtX_2 \cdot R_2'S \cdot R_2''S$, следуя пути, совершенно аналогичному с тем, по которому Клеве и Иергенсен получили смешанные платозамминовые соединения, например $PtCl_2 \cdot NH_3 \cdot C_2H_5NH_2$. К хлориду $PtCl_2 \cdot 2R_2'S$ сначала присоединялся другой сульфид $R_2''S$:



$$PtCl_2 \cdot 2R_2'S + 2R_2''S = PtCl_2 \cdot 2R_2'S \cdot 2R_2''S,$$

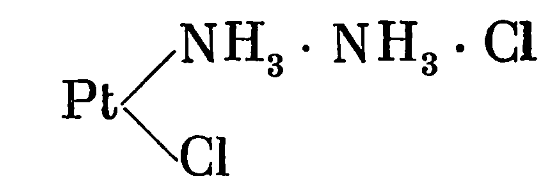
а затем полученное неустойчивое тетрасульфидное соединение ставилось в условия, благоприятные для его диссоциации; при этом отщепление распространялось, как в случае аминов, равномерно на оба тиоэфира $R_2'S$ и $R_2''S$. В результате получалось смешанное соединение типа $PtCl_2 \cdot R_2'S \cdot R_2''S$.

Относительно этих смешанных соединений можно в значительной степени повторить то, что было сказано об изомерии комплексов ряда $PtCl_2 \cdot 2R_2S$. Хотя существование этих соединений, по-видимому, достаточно твердо установлено в отдельных случаях, особенно на основании кристаллографических определений Вейбуля, однако в индивидуальности каждого из них в отдельности далеко не остается той уверенности, как в случае аналогичных соединений PtX_2 с аммиаком и аминами.

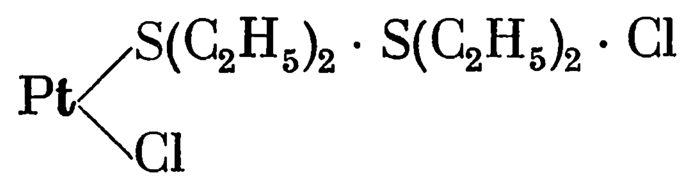
Причину этой неуверенности должно искать в меньшей устойчивости платосульфидных комплексов и в большей способности их к внутримолекулярным перемещениям. Ведь и в сульфониевых солях смешанного типа

(SR′R″R‴)X такие перемещения совершаются несравненно легче, нежели в соответствующих замещенных аммониевых солях. С этим обстоятельством, несомненно, связана очень сильно выраженная тенденция оптически деятельных соединений серы к рацемизации. Органические радикалы, связанные с атомом серы, вообще, очевидно, отличаются большей подвижностью, нежели те же радикалы, связанные с атомом азота.

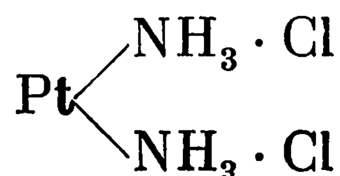
При рассмотрении вопроса о химическом строении соединений платины с тиоэфирами Бломстранд, как уже было указано, опирается на аналогию их с платиновоаммиачными комплексами. Считая соединения α-ряда аналогами солей ряда Пейроне (платосемидиаминовых), а соединения β-ряда аналогами солей II основания Рейзе, он дает им соответствующую формулировку в духе своей теории:



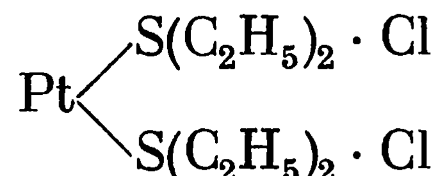
Хлорид [соли] Пейроне



α-Изомер дихлорбисдиэтилсульфидплатины

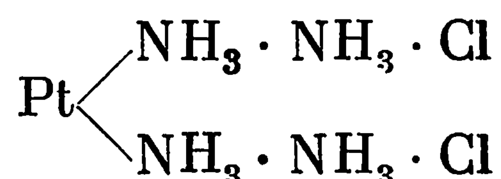


Хлорид II основания Рейзе

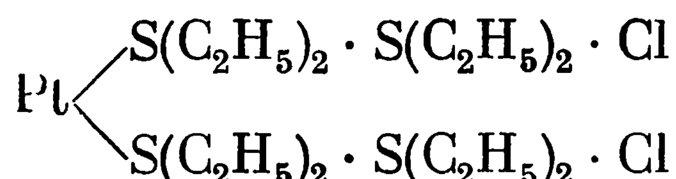


β-Изомер дихлорбисдиэтилсульфидплатины

В соответствии с этим строение тетрасульфидного соединения $PtX_2 \cdot 4(R_2S)$ он формулирует по аналогии с солями I основания Рейзе:



Хлорид I основания Рейзе



Дихлортетрадиэтилсульфидплатина

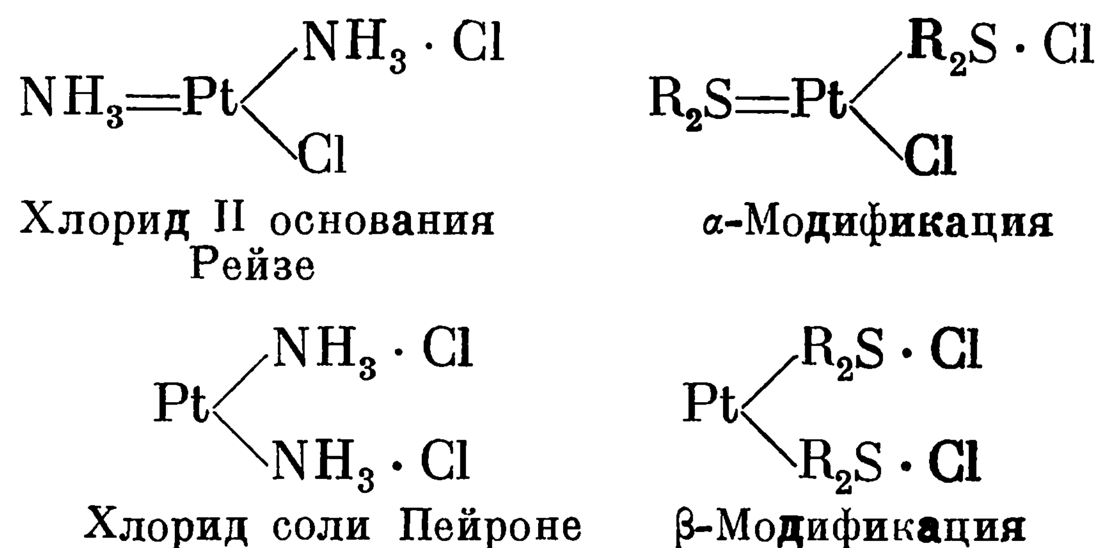
Класон [6] на основании изучения взаимодействия платиноаммиачных соединений с меркаптанами пришел к другим выводам. Меркаптаны RSH образуют с металлами меркаптиды RSMe, отличающиеся неодинаковой степенью прочности. Меркаптиды щелочных и щелочноземельных металлов легко подвергаются гидролизу (I тип Класона). Меркаптиды большинства тяжелых металлов довольно прочны, трудно растворимы в воде и кислотами разлагаются лишь отчасти, давая с ними равновесные системы (II тип). Наконец, меркаптиды некоторых металлов, как платины, палладия и золота, весьма прочны, и кислоты на них почти не действуют (III тип).

Один из изомеров $Pt(NH_3)_2Cl_2$, соль Пейроне, дает廿 мономеркаптид $Pt(NH_3)_2Cl \cdot SC_2H_5$, легко теряющий аммиак, но не выделяющий с соляной

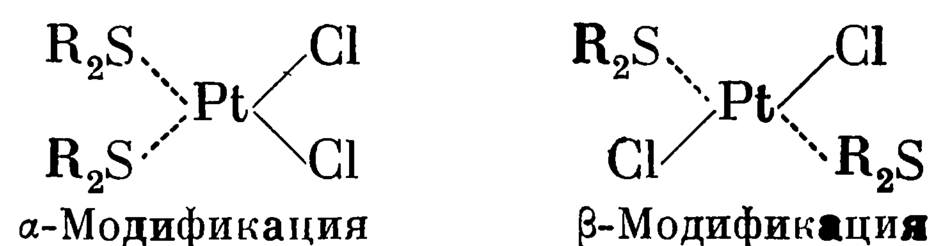
[6] Ber., 1895, 28, 1493; 37, 1349; J. prakt. Chem., 1907, [2], 67, 1.

кислотой даже следов меркаптана; другой изомер, соль II основания Рейзе, дает меркаптид, при действии соляной кислоты разлагающийся с выделением меркаптана.

На основании этого и целого ряда других данных Класон допускает двоякого рода связь аммиака с платиной: обычную в виде $Pt—NH_3—X$ и ангидридную $Pt=NH_3$. В связи с этим допущением и также опираясь на аналогию соединений платины и тиоэфиров с платиноаммиачными комплексами, Класон предпочитает следующую формулировку:

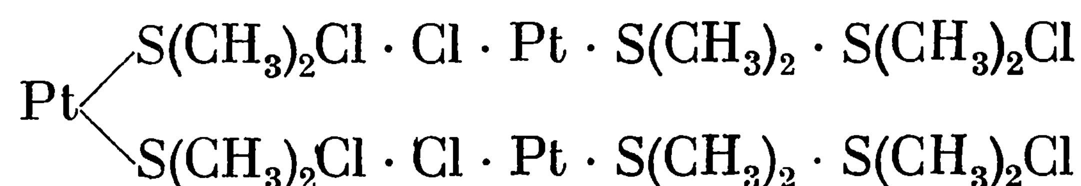


Наконец, по представляющимся наиболее вероятным в настоящее время воззрениям А. Вернера, рассматриваемая изомерия имеет характер пространственный и находит себе выражение в следующих (плоскостных) схемах:

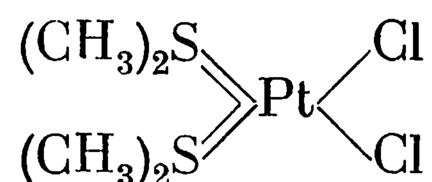


Только в виде исключения в случае производных метилсульфида $(CH_2)_2S$ Энебуске в лаборатории Бломстранда получил наряду с двумя нормальными изомерами α и β, окрашенными в различные оттенки желтого цвета, еще третий γ-изомер, окрашенный в телесный цвет и отличающийся от α- и β-модификаций почти полной нерастворимостью в воде. При хранении, быстрее при нагревании, он претерпевает изомеризацию с образованием смеси α- и β-изомеров.

Бломстранд и Энебуске, правда только в виде возможности, придают этому веществу следующее сложное строение:

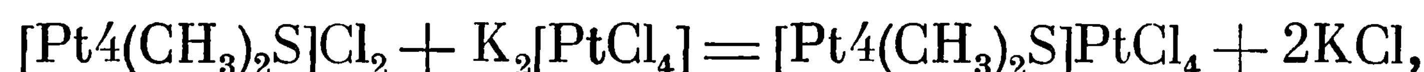


принимая для него утроенную молекулу, тогда как Класон допускает для γ-модификации формулу



которой, согласно развитой им теории, как раз должно отвечать весьма мало устойчивое соединение.

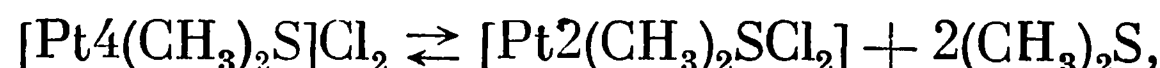
Оба исследователя рассматривают еще и третью возможность, по которой γ-изомер есть не что иное, как аналог зеленой соли Магнуса $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$. Эту возможность они, однако, отвергают на том основании, что при попытке получить синтетически это соединение смешением растворов, содержащих тетрасоединение $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$ и хлороплатинит калия, по уравнению



$$[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 + 2KCl,$$

хотя и получалась γ-модификация, но наряду с ней образовывались также два других изомера α и β.

Исследования, предпринятые одним из нас над комплексными соединениями платины с 1,2-дитиоэфирами, и полученные в этом направлении интересные результаты заставили нас обратить внимание на выяснение химического строения γ-изомера. Нам казалось, что только что приведенное заключение, сделанное Бломстрандом и Класоном о непригодности формулы $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$ для этого изомера, не является достаточно обоснованным, так как известно, что тетрасоединение $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$ в растворе диссоциировано по уравнению



$$[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 \rightleftarrows [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + 2(CH_3)_2S,$$

и так как с этим именно обстоятельством могло быть связано появление α- и β-изомеров, которые, как в особенности выяснили работы Класона, обладают способностью легко переходить друг в друга.

Указанием, более всего заставившим нас остановиться как раз на формуле, отвергнутой Бломстрандом и Класоном, был цвет изомера, весьма близко подходящий к цвету хлороплатинитов. Предпринятое исследование всецело подтвердило правильность этого предположения.

Необходимую для исследования γ-соль мы получали, по указаниям Энебуске, встряхиванием разбавленного и охлажденного (2—3%-ного) раствора хлороплатинита калия с теоретическим количеством (1 мол.) метилсульфида. Реакция очень быстро заканчивается. Полученный продукт, будучи без промедления перенесен на фильтр, промывался водой, спиртом и эфиром.

При этом в противоположность Энебуске и Класону мы заметили, что γ-изомер имеет ясно кристаллическое строение, что особенно резко выступает, если реакцию вести при сильном охлаждении. Кристаллики имеют вид микроскопических толстых табличек с квадратным основанием.

При встряхивании с водным раствором хлорида I основания Рейзе он постепенно уже в течение нескольких минут утрачивает свой характер-

ный семожно-розовый или телесный цвет, принимая зеленоватый оттенок. До окончания реакции мы продолжали взбалтывание (на машине) в течение 3—4 ч. Отфильтрованный от раствора осадок был промыт водой, спиртом и эфиром. Он оказался чистой зеленой солью Магнуса, что было установлено анализом и контрольными химическими реакциями.

0.1451 г вещества дали 0.0939 г Pt
0.1928 г » » 16.5 см^3 N_2 (22°, 754 мм)
Найдено, %: Pt 64.71; N 9.56
$[Pt4NH_3]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 64.97; N 9.37

Смоченное раствором ляписа вещество изменяло свой зеленый цвет на семожно-красный — реакция, характерная для соли Магнуса:



$$[Pt4NH_3]PtCl_4 + 2AgNO_3 = [Pt4NH_3](NO_3)_2 + Ag_2PtCl_4.$$

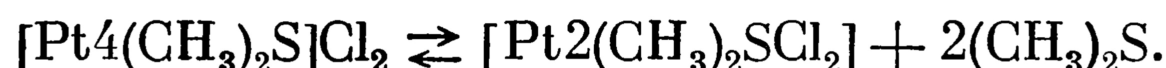
В фильтрате после удаления зеленой соли Магнуса, помимо избытка платотетрамминовой соли, легко могли быть обнаружены метилсульфид и дихлородиметилсульфидплатина $[Pt2(CH_3)_2SCl_2]$.

Эти результаты с ясностью указывают на то, что γ-соль Энебуске представляет комбинацию из двух комплексных ионов, из которых один есть ион хлороплатинитовый $[PtCl_4]^{--}$; что касается другого иона, то легко показать, что ему может отвечать только состав $[Pt4(CH_3)_2S]^{++}$. На это непосредственно указывает опыт, в котором было определено весовое количество соли Магнуса, образовавшееся из определенной навески γ-соли; это количество довольно точно отвечало следующему уравнению реакции:



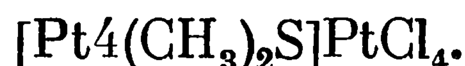
$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4.$$

Образовавшееся при этой реакции тетрасульфидное соединение, очевидно, диссоциирует с выделением свободного сульфида:



$$[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 \rightleftarrows [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + 2(CH_3)_2S.$$

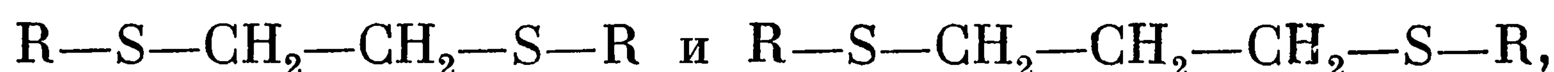
Контрольные опыты показали нам, что ни α-, ни β-модификации дисульфидного соединения $[Pt2(CH_3)_2SCl_2]$, полученные по указанию Бломстранда и Класона, не реагируют с хлоридом I основания Рейзе. Таким образом, для γ-модификации может считаться окончательно установленным координационное строение



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4.$$

Как уже было указано выше, существование γ-изомера, обладающего, как показали наши опыты, сложным двухкомплексным строением, представляет явление исключительное среди соединений, образуемых двухлористой платиной с монотиоэфирами R_2S. Кроме случая метилсульфида, нам не удалось до сих пор встретить отсюда ни одного исключения. В частности, отрицательные результаты, по опытам одного из нас, дал и смешанный метилэтилтиоэфир $CH_3—S—C_2H_5$.

Зато среди соединений, образуемых двухлористой платиной с 1,2- и 1,3-дитиоэфирами строения



$$R—S—CH_2—CH_2—S—R \text{ и } R—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—R,$$

образование двукомплексных γ-модификаций, как показали нижеприведенные опыты, является общим правилом.

Если диэтилдитиогликолевый эфир (1 мол.) взбалтывать с разбавленным раствором хлороплатинита калия или аммония на холоду, то тотчас же начинает выделяться обильный осадок телесного цвета, состоящий из микроскопических иголочек или призмочек. Реакция заканчивается в течение часа, после чего осадок отфильтровывается от бесцветной жидкости, практически не содержащей платины, и последовательно промывается водой, спиртом и эфиром. Вещество очень трудно растворимо в воде и практически нерастворимо в обычных органических растворителях. Состав его отвечает формуле



$$PtCl_2—C_2H_5—S—C_2H_4—S—C_2H_5.$$

0.2274 г вещества дали 0.1058 г Pt
0.1891 г » » 0.1316 г AgCl
0.2107 г » » 0.2335 г $BaSO_4$
Найдено, %: Pt 46.53; Cl 17.21; S 15.22
$PtCl_2 \cdot (C_2H_5)_2S_2C_2H_4$. Вычислено, %: Pt 46.84; Cl 17.05; S 15.42

При встряхивании этого соединения с хлоридом или нитратом I основания Рейзе реакция протекает совершенно таким же образом, как было описано выше для γ-модификации соответствующего производного метилсульфида. Телесно-розовый цвет вещества постепенно переходит в характерный зеленый цвет соли Магнуса. По окончании реакции отфильтрованный от жидкости и промытый водой, спиртом и эфиром осадок действительно оказался чистой солью Магнуса, что было подтверждено анализом:

0.1444 г вещества дали 0.0933 г Pt
Найдено, %: Pt 64.61
$[Pt4NH_3]PtCl_4$. Вычислено, %: Pt 64.97

В фильтрате по удалении соли Магнуса остается, как показывает ближайшее исследование, комплексное соединение двухлористой платины с 2 молекулами дисульфида и продукты диссоциации этого соединения. Одним из этих продуктов является свободный дисульфид, что и обнаруживается по сильному запаху, характерному для этого последнего.

При повышении температуры только что описанное розовое соединение претерпевает своеобразное химическое превращение. Изменение это происходит, по крайней мере при быстром подъеме температуры, весьма резко при 136.5°. При этом цвет вещества из розового переходит в желтый; при дальнейшем нагревании это последнее плавится без разложения в темно-желтую жидкость при 188°.

Наблюдение за ходом этого превращения и контрольные анализы образующегося продукта приводят к заключению, что при этом не проис-

ходит изменения в составе, а так как желтое вещество обладает всеми признаками химического индивида — оно может быть без изменения состава и свойств перекристаллизовано из горячей воды или из спирта, — то надо признать, что мы имеем здесь дело с процессом изомеризации.

Тот же самый желтый изомер может быть получен и в других условиях, а именно: во-первых, при кипячении розового изомера с водой; во вторых, при взбалтывании его с водой и небольшим избытком дисульфида; если при этом взят избыток дисульфида, то сначала все переходит в раствор, а из этого последнего при кипячении, по мере удаления дисульфида, выделяется желтый изомер. Наконец, желтый изомер может быть получен и непосредственно из дисульфида и хлороплатинита калия или аммония, если дисульфид взят в некотором избытке против теории, а взбалтывание продолжалось очень долго.

В отличие от розового изомера желтая модификация характеризуется растворимостью в горячей воде, в спирте, хлороформе и в ряде других органических растворителей; в отличие от розового изомера она совершенно индифферентно относится к растворимым солям I основания Рейзе.

Все только что сказанное заставляет признать, что между розовой и желтой модификацией в данном случае существует то же самое соотношение, как между γ-солью Энебуске, с одной стороны, и двумя другими мономерными модификациями, отвечающими тому же составу, — с другой. Розовая модификация дисульфидного соединения, очевидно, является димером такого координационного строения:



$$[Pt2((C_2H_5)_2S_2C_2H_4)]PtCl_4,$$

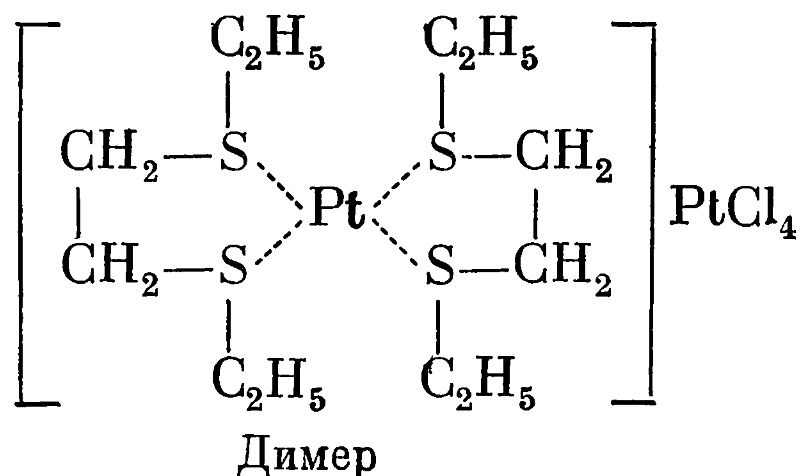
иначе говоря, хлороплатинитом комплексного основания



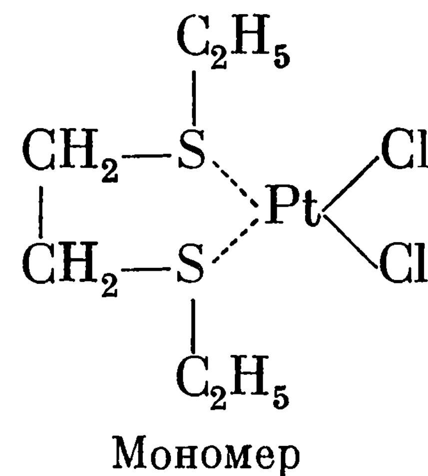
$$[Pt2((C_2H_5)_2S_2C_2H_4)](OH)_2.$$

Наоборот, желтая модификация представляет собой мономер $[Pt2C_2H_5S_2C_2H_4Cl_2]$.

Сопоставляя эти формулы с теми, которые выражают строение соответствующих производных метилсульфида, мы видим, что в них одной молекуле дисульфида отвечают две молекулы моносульфида. Это обстоятельство находит себе вполне рациональное объяснение, если, становясь на точку зрения теории А. Вернера, придать производным дисульфида циклическое строение. Тогда таутомерия рассматриваемых соединений [7] выразится следующими структурными схемами:



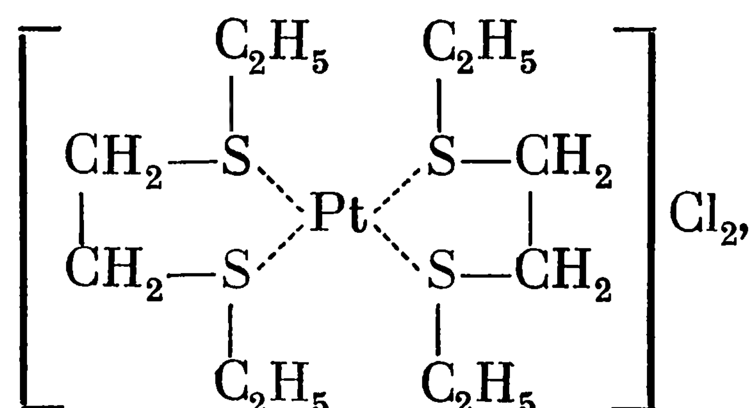
Димер



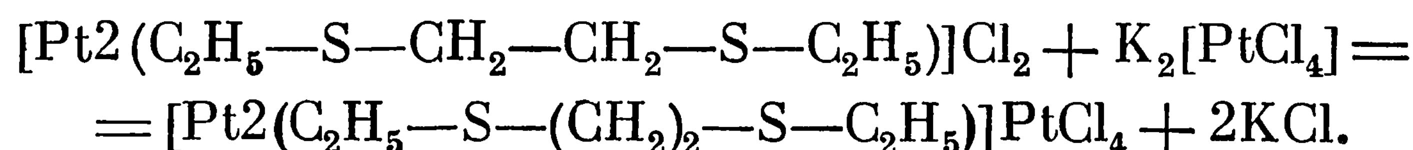
Мономер

[7] Правильнее рассматривать эти соединения как изомерные. — *Прим. ред.*

Принятое нами строение розового димера находит новое подтверждение в возможности получения его путем синтеза. Для этого можно исходить из желтого изомера, растворив его в воде в присутствии небольшого избытка против теории (2 мол.) дисульфида при нагревании и прибавив к полученному почти бесцветному раствору (предварительно охлажденному и профильтрованному) хлороплатинит калия или аммония. Розовый изомер выделяется при этом в совершенно чистом состоянии. Легко видеть, что в первую стадию этой реакции происходит присоединение дисульфида к желтому мономеру с образованием комплексного хлорида



а во вторую стадию — взаимодействие этого последнего с хлороплатинитом



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2 + K_2[PtCl_4] = $$
$$= [Pt2(C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)]PtCl_4 + 2KCl.$$

То обстоятельство, что в данном случае реакция идет легко и гладко, находит себе простое объяснение в большей устойчивости розового димера, отвечающего дитиоэфиру и обладающего циклическим строением, нежели это имеет место для γ-соли Энебуске с открытой цепью.

Есть еще одна отличительная черта, характеризующая платиновые соединения, образуемые дисульфидом



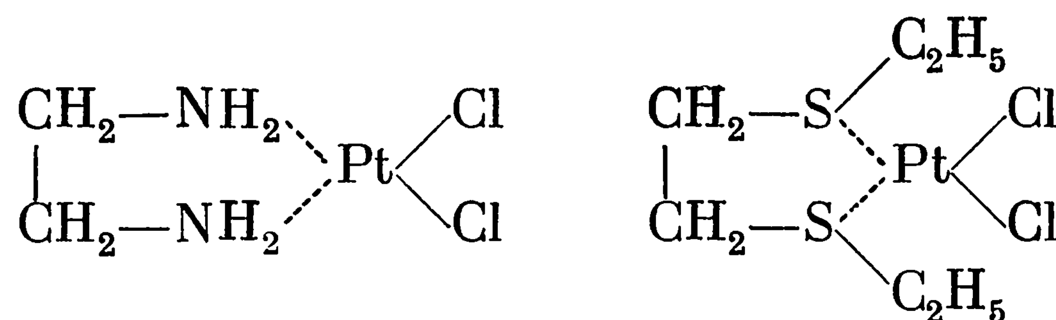
$$C_2H_5 \cdot S(CH_2)_2S \cdot C_2H_5$$

и его аналогами, в отличие от соответствующих производных, отвечающих органическим моносульфидам. Между тем как для этих последних, как правило, всегда существуют 2 изомерные модификации, мономер состава



$$PtCl_2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5),$$

каким бы способом мы его ни получали, всегда образует одну и ту же форму; явления изомерии здесь не наблюдается. Это обстоятельство также объясняется циклическим строением комплексов, отвечающих дисульфидам, и имеет свою полную аналогию в поведении 1,2- и 1,3-диаминов. Этилендиамин, например, образует с двухлористой платиной только одно мономерное соединение состава $PtCl_2 \cdot En$. Здесь, так же как и в случае аналогичного соединения с дисульфидом, теоретически возможна только одна стереохимическая конфигурация, именно *цис*:



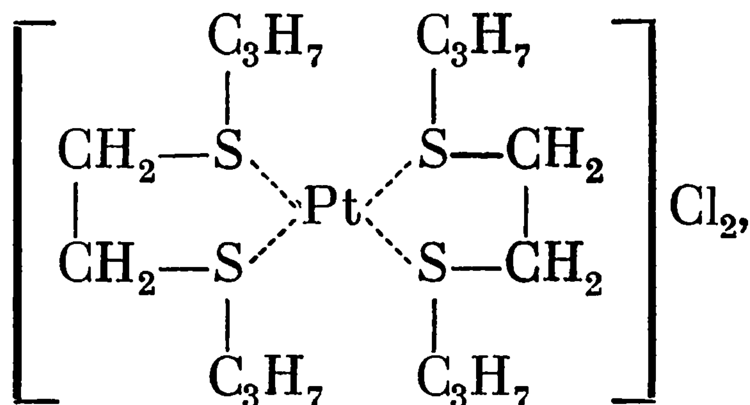
Наоборот, модификация *транс* не существует, ибо теоретически должна бы отвечать весьма мало устойчивому состоянию молекулы.

Совершенно аналогично диэтилдитиоэтиленовому эфиру ведет себя по отношению к комплексообразованию и соответствующее пропильное соединение

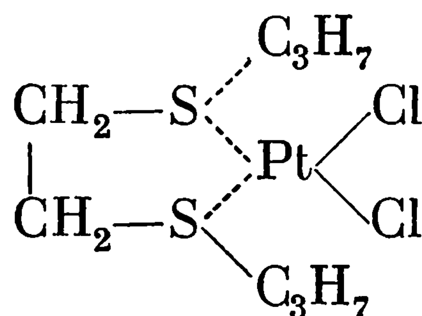


$$C_3H_7—S—CH_2—CH_2—S—C_3H_7.$$

И в этом случае при встряхивании с раствором хлороплатинита калия или аммония данный дисульфид образует розового цвета нерастворимое комплексное соединение, показывающее все характерные черты димера. При нагревании оно изомеризуется в желтый мономер, а при встряхивании с водным раствором хлорида I основания Рейзе образует соль Магнуса и продукты разложения комплексного хлорида



а именно свободный дисульфид и желтый мономер



В заключение резюмируем главнейшие результаты настоящего исследования.

1. Было установлено координационное строение так называемой γ-соли Энебуске $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$.

2. Доказано существование в ряду комплексных соединений, образуемых 1,2-дитиоэфирами с двухлористой платиной, димеров, аналогичных по своему строению γ-соли Энебуске.

3. Установлено, что мономеры состава



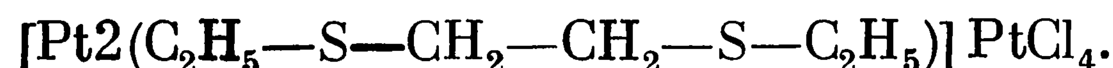
$$PtCl_2(R—S—CH_2—CH_2—S—R)$$

существуют только в одной изомерной модификации, в полном соответствии с координационной теорией А. Вернера.

II. О НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ БРОМИСТОЙ ПЛАТИНЫ И ОРГАНИЧЕСКИХ МОНО- И ДИСУЛЬФИДОВ [8]

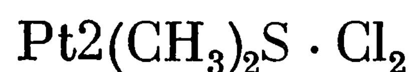
(Совместно с Д. Френкель)

В предыдущей статье один из нас, совместно с В. Субботиным, показал, что органические дисульфиды общей формулы $R—S—CH_2—CH_2—S—R$ дают с растворимыми хлороплатинитами (например, K_2PtCl_4) комплексные соли, аналогичные зеленой соли Магнуса, например



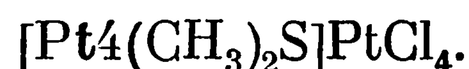
$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]\,PtCl_4.$$

Эти вещества устойчивы при обыкновенной температуре и под влиянием нагревания превращаются в соответствующие мономеры. Также удалось доказать, что нерастворимый изомер, названный γ, отвечающий эмпирической формуле



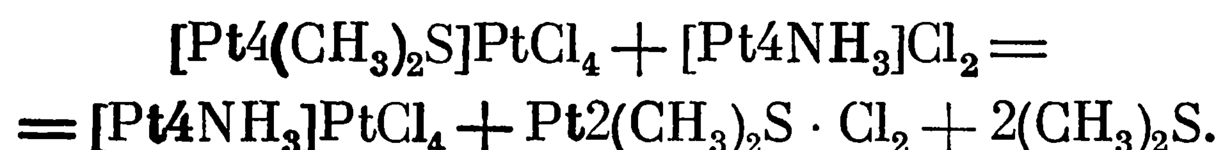
$$Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2$$

и в свое время описанный Бломстрандом, представляется совершенно аналогичной формулой строения



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4.$$

С целью выяснения строения этих веществ, относящихся к новому ряду сернистых производных двухлористой платины, их заставляют реагировать с солью Рейзе $[Pt4NH_3]Cl_2$; в результате этой реакции путем двойного обменного разложения образуется зеленая соль Магнуса:



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 =$$
$$= [Pt4NH_3]PtCl_4 + Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2 + 2(CH_3)_2S.$$

С другой стороны, Бломстранд и его ученики установили с несомненностью, как общее правило, что во всех случаях никогда не встречались два иодистых или бромистых соединения, соответствующих двум изомерным хлористым. Это явление объясняется различной степенью прочности связи между платиной и тремя галоидами, причем, по их осторожно выраженному мнению, только предположительно можно считать, что бромистые и иодистые соединения отличаются симметрическим строением (отвечающим β-модификации хлоридов), так как только от последнего можно ожидать наибольшего постоянства.

Ввиду всего вышеизложенного было чрезвычайно интересно выяснить возможность и для бромистой платины таких же случаев полимерии, какие были найдены нами для хлористой платины, т. е. возможность существования аналогов соли Магнуса с комплексным анионом $PtBr_4^{--}$. Поэтому, продолжая это наше исследование, мы остановились на соот-

---

[8] Переведена мною с заметки в Compt. rend., 1912, 154, 33 и дополнена по записям из дневника Д. Френкель. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

ветствующих производных платинистобромистоводородной кислоты H_2PtBr_4.

Если на 2—3%-ный водный раствор бромоплатинита калия (подкисленный бромистоводородной кислотой) подействовать теоретическим количеством дисульфида



$$C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5.$$

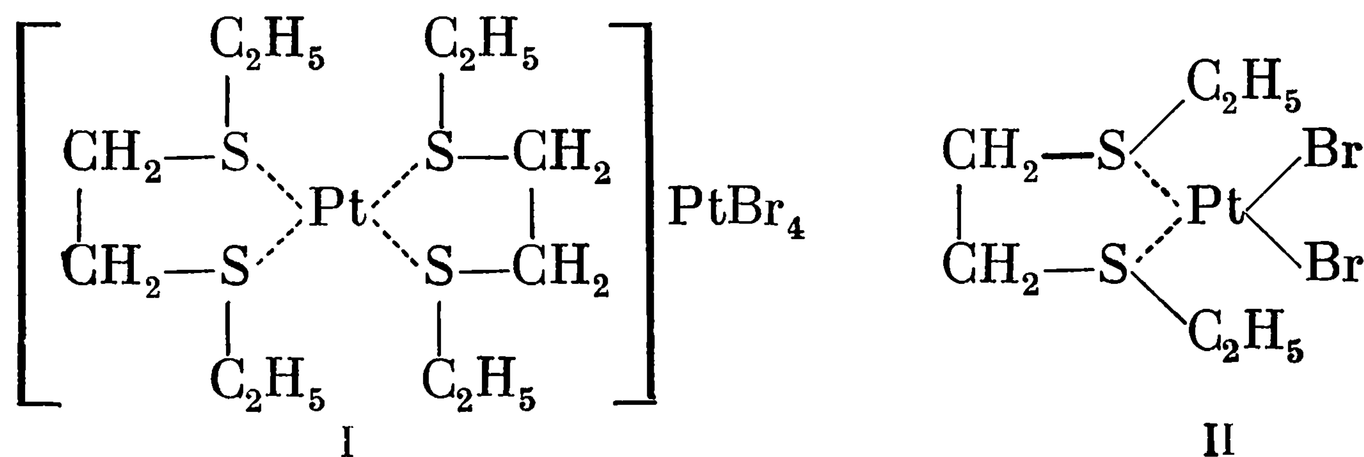
то тотчас же образуется микрокристаллический осадок сероватого вещества, плавящегося при 157° и нерастворимого в обычных растворителях. Анализ этого вещества привел к эмпирической формуле $PtBr_2 \cdot C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5$:

0.2238 г вещества дали 0.0868 г Pt
0.2298 г » » 0.0285 г S
Найдено, %: Pt 38.80; S 12.40
$PtBr_2S''$. Вычислено, %: Pt 38.65; S 12.67

Нагретое до 100°, это вещество сероватого цвета подвергается молекулярной перегруппировке с образованием нового изомера с той же температурой плавления, но окрашенного в светло-желтый цвет и растворимого, хотя и довольно трудно, в хлороформе и горячей воде. Анализ этого вещества привел к той же эмпирической формуле $PtBr_2 \cdot S''$:

0.2700 г вещества дали 0.1042 г Pt
0.2506 г » » 0.0313 г S
Найдено, %: Pt 38.60; S 12.50
$PtBr_2 \cdot S''$. Вычислено, %: Pt 38.65; S 12.67

Воспользовавшись вышеприведенным методом, мы могли показать, что сероватое вещество отвечает строению I, а светло-желтое вещество — строению II:



так как первое реагирует с бромистой солью Рейзе $[Pt4NH_3]Br_2$, причем образуются следующие продукты: 1) зеленая комплексная соль $[Pt4NH_3]PtBr_4$, аналогичная соли Магнуса, 2) желтое соединение, плавящееся при 157—158°, о котором выше упомянуто и которое не реагирует с солью I основания Рейзе, и, наконец, 3) свободный дисульфид.

В одном опыте 0.5 г $[Pt2S'']PtBr_4$ и 0.025 г соли Рейзе дали 0.2399 г соли Магнуса. Соединение это было промыто горячей водой, высушено и подвергнуто анализу:

0.2399 г вещества дали 0.1202 г Pt
Найдено, %: Pt 50.10
$Pt4NH_3PtBr_4$. Вычислено, %: Pt 50.13

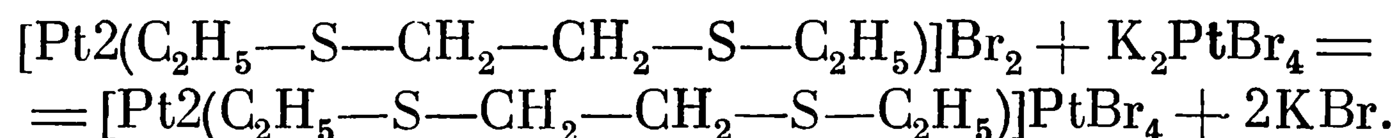
На основании этих данных сероватое вещество — не что иное, как бромоплатинит комплексного основания:



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)](OH)_2,$$

соли которого частью диссоциированы в водном растворе, тогда как желтый изомер отвечает мономерной формуле.

Этот вывод очень легко может быть также подтвержден синтетическим путем. Приготовляют водный раствор, содержащий 1 мол. дисульфида и 1 мол. желтого соединения $PtS''\cdot Br_2$, фильтруют и прибавляют разбавленный раствор, содержащий 1 мол. K_2PtBr_4. Тотчас выделяется обильный осадок, который отфильтровывается, промывается водой, спиртом и эфиром; последний представляет все свойства сероватой соли димера (анализ, образование соли Магнуса, температура плавления и т. д.). Синтез его может быть выражен следующим уравнением



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Br_2 + K_2PtBr_4 =$$
$$= [Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtBr_4 + 2KBr.$$

Установив такие соотношения для дисульфида, мы обратились тогда к метильному моносульфиду.

Если разведенный и охлажденный водный раствор бромоплатинита калия (1 мол.) встряхивать с 1 мол. $(CH_3)_2S$, то очень скоро образуется мелкокристаллический осадок, который отфильтровывается, промывается водой, спиртом и эфиром. Получается также сероватое вещество, ни в чем не растворимое, плавящееся при 160° и представляющее собою соединение, по анализу отвечающее эмпирической формуле $Pt2(CH_3)_2S\cdot Br_2$:

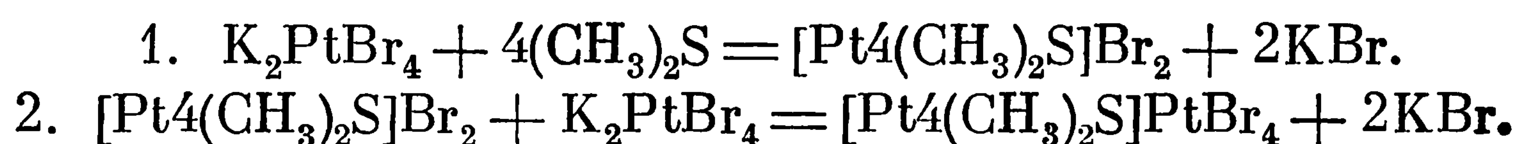
0.5946 г вещества дали 0.2386 г Pt
0.1553 г » » 0.0206 г S
Найдено, %: Pt 40.12; S 13.26
$PtBr_2\cdot 2S'$. Вычислено, %: Pt 40.07; S 13.36

Итак, соединение, полученное из K_2PtBr_4 и $(CH_3)_2S$, обладает тем же сероватым цветом, как и соответствующее соединение дисульфида, но оно очень нестойко и уже при стоянии в течение 2—3 дней при обыкновенной температуре подвергается молекулярной перегруппировке, давая нацело изомерное вещество желтого цвета, которое можно перекристаллизовать из хлороформа или спирта и которое плавится при 160—161°. Эта перегруппировка совершается чрезвычайно быстро при нагревании, тогда как для упомянутого выше дисульфидного соединения такое превращение протекает в течение нескольких часов при нагревании до 100°.

Это вещество, существование которого было отмечено уже Бломстрандом, образуется также одновременно с солью Магнуса $[Pt4NH_3]PtBr_4$ при взаимодействии сероватого вещества с солью Рейзе $[Pt4NH_3]Br_2$; при этом образуется свободный метилсульфид, дающий о себе знать по по-

явлению резкого характерного запаха; цвет осадка переходит в ярко-зеленый, и образовавшийся зеленый продукт реагирует с раствором азотнокислого серебра, мгновенно изменяя свой зеленый цвет в семожно-красный; в фильтрате по удалении зеленой соли Магнуса, легко констатировать присутствие желтого мономера, который может быть выкристаллизован и идентифицирован по температуре плавления, анализу и растворимости.

Все только что изложенное доказывает, что сероватое вещество имеет строение $[Pt4(CH_3)_2S]PtBr_4$ и что желтый изомер есть соответствующий мономер строения $Pt2(CH_3)_2S \cdot Br_2$. Взаимодействие между K_2PtBr_4 и $(CH_3)_2S$ может быть выражено двумя фазами:

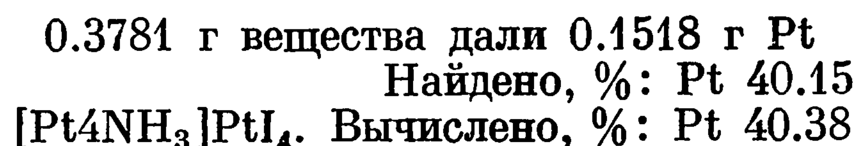


$$1.\ K_2PtBr_4 + 4(CH_3)_2S = [Pt4(CH_3)_2S]Br_2 + 2KBr.$$
$$2.\ [Pt4(CH_3)_2S]Br_2 + K_2PtBr_4 = [Pt4(CH_3)_2S]PtBr_4 + 2KBr.$$

Следовательно, для метилсульфида все явления протекают в таком же порядке, как и для дисульфидов.

Попытки получить аналогичные результаты и для иодистой платины кончились неудачей. При действии дисульфида на иодоплатинит калия получается желто-бурое вещество с т. пл. 184°, по содержанию платины отвечающее соединению $PtI_2 \cdot 2(CH_3)_2S$, но не реагирующее с солью Рейзе, следовательно, представляющее собою мономер.

В параллельном опыте мы вызвали обменное разложение между солью Рейзе и K_2PtCl_4, при нагревании с большим избытком иодистого калия (4 мол. KI на 1 мол. K_2PtCl_4) с целью получить аналог соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtI_4$; действительно, получился микрокристаллический осадок оливкового цвета, который, на основании анализа, соответствует упомянутой соли Магнуса:

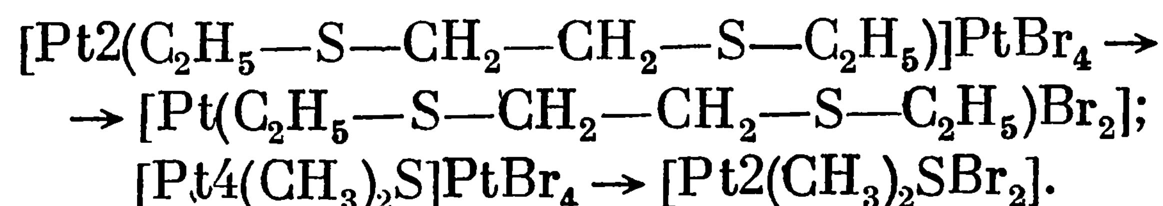


0.3781 г вещества дали 0.1518 г Pt
Найдено, %: Pt 40.15
$[Pt4NH_3]PtI_4$. Вычислено, %: Pt 40.38

Эти два последних опыта доказывают, что соль Магнуса с компонентами аммиаком и иодом способна к существованию, тогда как аналоги той же соли с компонентами сульфидом и иодом, если и способны к существованию, то во всяком случае чрезвычайно неустойчивы.

Заканчивая это исследование, мы отметим те конечные результаты, которые нами достигнуты.

1. Образование димеров наблюдается также и для производных бромистой платины, как это доказано для следующих соединений:



$$[Pt2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)]PtBr_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow [Pt(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5)Br_2];$$
$$[Pt4(CH_3)_2S]PtBr_4 \rightarrow [Pt2(CH_3)_2SBr_2].$$

2. Димеров, отвечающих иодистой платине, получить не удается, так как, по-видимому, в силу своей крайней непрочности они уже в момент образования изомеризуются в соответственные мономеры.

3. Прочность димеров постепенно падает: 1) по мере того как в остатке PtX_4 совершается переход галоида X от хлора к иоду, и 2) при переходе от производных дисульфидов к производным моносульфидов.

III. О СОЕДИНЕНИЯХ, ОБРАЗУЕМЫХ ПЛАТОНИТРИТОМ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИТИОЭФИРАМИ [9]

(Совместно с В. Г. Хлопиным)

Исследованиями, произведенными в нашей лаборатории, было установлено, что при действии дитиоэфиров общей формулы $R—S—CH_2—CH_2—S—R$ на растворимые хлороплатиниты (например, K_2PtCl_4) образуются сравнительно устойчивые димеры общей формулы $[Pt2S'']PtCl_4$, представляющие собой хлороплатиниты комплексных оснований $[Pt2S''](OH)_2$ и при нагревании деполимеризующиеся с переходом в мономеры строения $[PtS''Cl_2]$. Димеры отличаются розовым или телесным цветом и нерастворимостью в обычных растворителях; мономеры обладают желтым цветом и более или менее легко растворимы в горячей воде и во многих органических растворителях.

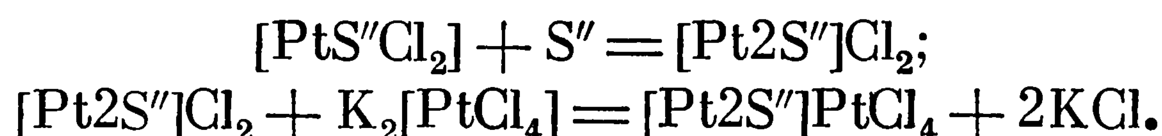
Химическое строение димеров было установлено:

1) по реакции обменного разложения с солями I основания Рейзе, так как при этом образуются зеленая соль Магнуса и продукты разложения комплексного хлорида $[Pt2S'']Cl_2$:



$$[Pt2S'']PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3]PtCl_4 + [PtS''Cl_2] + S'';$$

2) путем синтеза при помощи следующих превращений:



$$[PtS''Cl_2] + S'' = [Pt2S'']Cl_2;$$
$$[Pt2S'']Cl_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt2S'']PtCl_4 + 2KCl.$$

Бромоплатиниты, например K_2PtBr_4, ведут себя в только что указанном отношении подобно хлороплатинитам: они также образуют в качестве первого продукта реакции димеры строения $[Pt2S'']PtBr_4$, которые, однако, обладают значительно низшей степенью устойчивости, нежели соответствующие хлористые соединения и гораздо легче, нежели эти последние, переходят в мономеры $[PtS''Br_2]$.

Наконец, в ряду иодистых соединений аналогичного состава димерные модификации вообще не могли быть получены: непосредственным продуктом взаимодействия дитиоэфиров с иодоплатинитами, например с K_2PtI_4, являются в этом случае неизменно мономеры типа $[PtS''I_2]$.

Таким образом, в гомологическом ряду галоидов степень устойчивости димерной модификации уменьшается от Cl к I. Это обстоятельство ставит на очередь вопрос о влиянии, которое может проявить на степень устойчи-

[9] Статья эта переведена мною с немецкой в Z. anorg. Chem., 1913, 82, 401 без дополнений, первая половина была начата переводом самим Л. А. Чугаевым с некоторыми видоизменениями. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

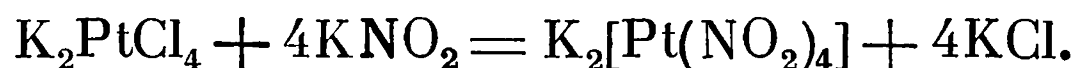
вости димерной модификации вида $[Pt2S'']PtX_4$ природа других кислотных остатков X, вместе с атомом платины образующих комплексный анион $[PtX_4]^{--}$.

Ответить на этот вопрос по отношению к частному случаю иона $[Pt(NO_2)_4]^{--}$, когда, следовательно, $X = NO_2$, составляет предмет настоящей работы.

Соединения диэтил-1,2-дитиоэтиленгликолевого эфира (диэтил-1,2-этилендисульфида) $C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5$

Имея в виду поставить реакцию образования комплексных соединений $Pt(NO_2)_2$ с дитиоэфиром в условиях, аналогичных тем, в которых хлоро- и бромоплатиниты дают начало образованию димерных модификаций, мы начали с изучения реакции между платонитритом калия $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и дитиоэфиром.

Необходимый для работы платонитрит калия был получен, по указаниям Нильсона, посредством взаимодействия хлороплатинита калия и азотистокалиевой соли, взятой в избытке:



$$K_2PtCl_4 + 4KNO_2 = K_2[Pt(NO_2)_4] + 4KCl.$$

Реакцию ведут на водяной бане, прибавляя время от времени немного разбавленной уксусной кислоты. По обесцвечивании жидкости последнюю в случае надобности концентрируют упариванием и выпавшие по охлаждении кристаллы очищают кристаллизацией из возможно меньшего количества горячей воды.

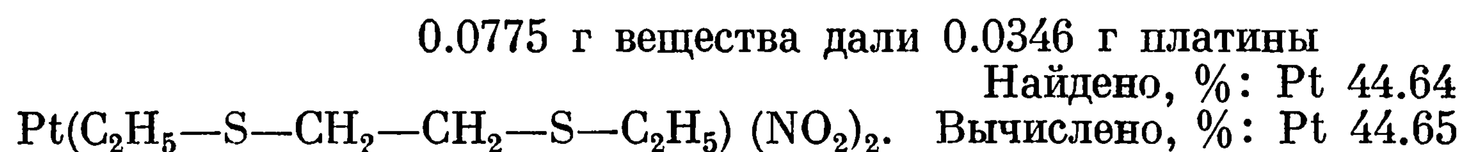
При встряхивании теоретического количества (1 мол.) дисульфида с разбавленным водным раствором платонитрита (1 мол.) немедленно начинает выделяться кристаллический осадок и реакция в короткое время доходит до конца. Осадок, представляющий собой под микроскопом почти бесцветные иголочки, был промыт водой, спиртом и эфиром. При нагревании он плавится при 168° без заметного разложения.

Анализ привел к результатам, указывающим на состав $PtS''(NO_2)_2$:

0.1160 г вещества дали 0.0519 г Pt
0.1462 г » » 7.8 см^3 N_2 (15°, 770 мм)
Найдено, %: Pt 44.74; N 6.30
Вычислено, %: Pt 44.65; N 6.41

По аналогии с поведением хлоро- и бромоплатинитов в соответствующей реакции можно было ожидать, что вещество представляет собой димер строения $[Pt2S''Pt(NO_2)]_4$. Неожиданным образом оказалось, однако, что новое соединение обладает высокой степенью устойчивости. Оно сохраняется без изменения при нагревании вплоть до температуры плавления; без изменения оно может быть также перекристаллизовано из горячей воды, из которой оно выделяется в блестящих, довольно хорошо образованных призмах, точка плавления которых лежит при 170—170.5° —

лишь немногим выше исходного вещества. Анализ перекристаллизованного вещества дал такие результаты:


0.0775 г вещества дали 0.0346 г платины
Найдено, %: Pt 44.64
$Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)(NO_2)_2$. Вычислено, %: Pt 44.65

Чтобы не оставалось никакого сомнения в том, что вещество не испытывает существенного изменения при действии горячей воды, было сделано сравнительное определение растворимости неперекристаллизованного (I) и перекристаллизованного (II) продукта при одной и той же температуре 25°.

I	II
В 100 г насыщенного раствора содержится	В 100 г насыщенного раствора содержится
0.0075 г [вещества]	0.0086 г [вещества]
0.0070 г »	0.0076 г »
В среднем: 0.0072 г вещества I	В среднем: 0.0081 г вещества II

При малой растворимости вещества и небольших навесках надо признать, что разница между приведенными цифрами лежит в пределах возможной ошибки опыта. Но для большей уверенности было еще проделано определение растворимости со смесью обоих продуктов I и II, причем в 100 г раствора (при 25°) было найдено практически одно и то же количество растворенного тела, что и в предыдущих опытах, а именно 0.0068 г (среднее из двух определений).

Высокая устойчивость рассматриваемого соединения могла бы быть истолкована таким образом, что мы имеем в данном случае дело с постоянной мономерной формой. Однако дальнейшие исследования заставили нас отказаться от такого предположения.

Если к горячему водному раствору только что описанного комплекса прибавить горячего раствора хлорида I основания Рейзе, то при охлаждении из жидкости выделяются характерные блестящие желтые палочки двукомплексной соли

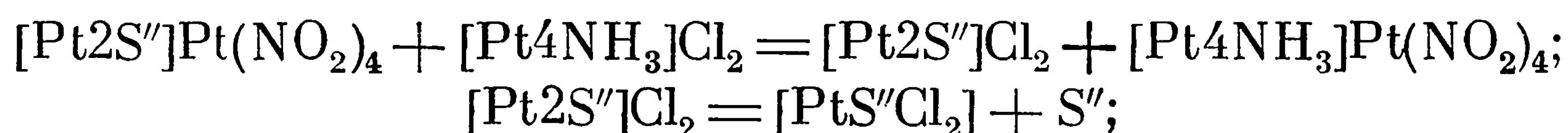

$$[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4,$$

представляющей собой платонитрит I основания Рейзе и аналогичной зеленой соли Магнуса. В фильтрате уже по запаху легко обнаружить присутствие свободного дисульфида, по удалении которого испарением из охлажденного раствора выделяются характерные желтые кристаллы соединения


$$[PtS''Cl_2].$$

Легко видеть, что из этих данных опыта непосредственно вытекают следующие заключения: 1) реакция между комплексом с т. пл. 170° и

хлоридом I основания Рейзе может быть выражена следующими уравнениями:

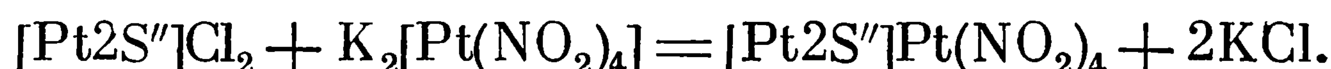


$$[Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt2S'']Cl_2 + [Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4;$$
$$[Pt2S'']Cl_2 = [PtS''Cl_2] + S'';$$

2) рассматриваемое соединение является димером $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$, аналогичным зеленой соли Магнуса, иначе говоря, платонитритом комплексного основания $[Pt2S''](OH)_2$; 3) превращение платонитрита $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ в соответствующий мономер не может быть осуществлено ни нагреванием до высокой температуры, ни кипячением с водой, и что, следовательно, в данном случае д и м е р н а я м о д и ф и к а ц и я обладает необычайно в ы с о к о й с т е п е н ь ю у с т о й ч и в о с т и.

Платонитрит с т. пл. 170°, кроме вышеприведенного, может быть получен и иными способами, из которых следующие два особенно заслуживают внимания.

1. М е т о д с и н т е т и ч е с к и й. Димер $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ может быть легко получен взаимодействием растворов хлорида $[Pt2S'']Cl_2$ и платонитрита калия



$$[Pt2S'']Cl_2 + K_2[Pt(NO_2)_4] = [Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 2KCl.$$

Препарат, полученный этим способом, ничем не отличается от образчиков того же соединения, приготовленных методом, описанным выше.

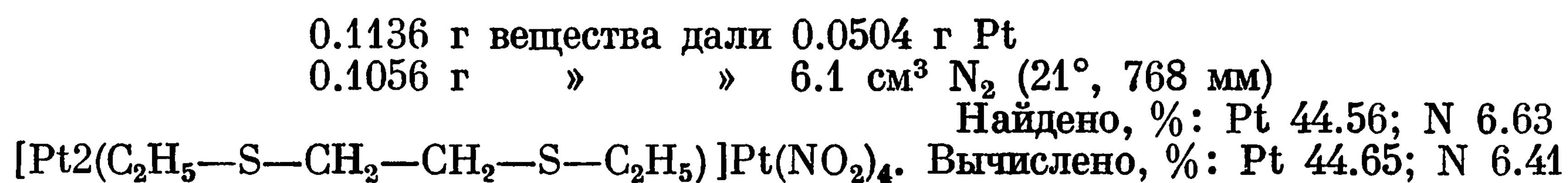
2. С п о с о б з а м е щ е н и я. Сводится к взаимодействию между нитритом натрия и комплексным хлороплатинитом $[Pt2S'']PtCl_4$. Взаимодействие между этими веществами происходит при осторожном нагревании ингредиентов в присутствии воды и влечет за собой замещение всех атомов хлора в хлороплатините нитритными группами:



$$[Pt2S'']PtCl_4 + 4NaNO_2 = [Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 4NaCl.$$

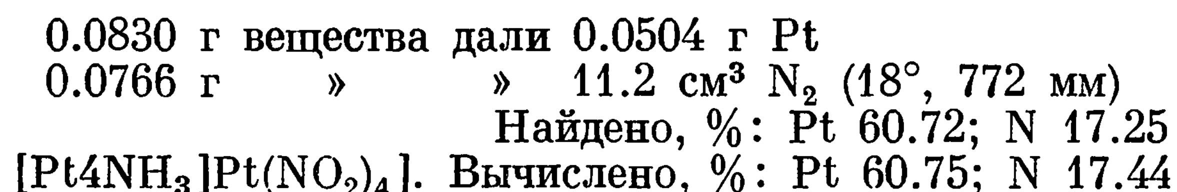
При этом надо тщательно избегать слишком сильного нагревания, так как в противном случае может произойти изомеризация димера $[Pt2S'']PtCl_4$ в соответствующий мономер.

Продукт реакции, перекристаллизованный из воды, плавился при 170° и при анализе дал такие результаты:



0.1136 г вещества дали 0.0504 г Pt
0.1056 г » » 6.1 см^3 N_2 (21°, 768 мм)
Найдено, %: Pt 44.56; N 6.63
$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Pt(NO_2)_4$. Вычислено, %: Pt 44.65; N 6.41

С хлоридом I основания Рейзе вещество дает характерный желтый платонитрит $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$, состав которого был проконтролирован анализом:

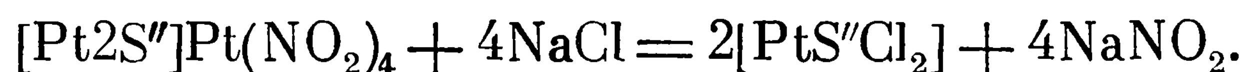


0.0830 г вещества дали 0.0504 г Pt
0.0766 г » » 11.2 см^3 N_2 (18°, 772 мм)
Найдено, %: Pt 60.72; N 17.25
$[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4]$. Вычислено, %: Pt 60.75; N 17.44

Установленная таким образом возможность в гладкой реакции перейти от двухкомплексного хлороплатинита $[Pt2S'']PtCl_4$ к соответствующему платонитриту естественным образом заставила нас попытаться осуществить и обратное превращение — вызвать замещение хлором групп NO_2.

Первоначально было исследовано действие на это последнее соединение соляной кислоты. При этом, однако, с выделением окислов азота образуется тело, по-видимому, неоднородное и, вероятно, представляющее собой в главной массе продукт окисления, появление которого связано с переходом платины в четырехвалентное состояние.

Совершенно иначе протекает реакция в нейтральной среде, если вместо соляной кислоты взять хлористый натрий. При долгом нагревании димера с раствором этой последней до кипения раствор окрашивается в бледно-желтый цвет, а по охлаждении выделяется смесь кристаллов $[PtS''Cl_2]$ и неизмененного димера с т. пл. 170°. Если выпавший осадок снова нагревать до кипения с раствором поваренной соли и повторить подобную обработку еще несколько раз, то удается достигнуть полного замещения нитритных групп атомами хлора, причем, однако, конечным продуктом реакции является не димер $[Pt2S'']PtCl_4$, а происшедший вследствие изомеризации мономер $[PtS''Cl_2]$:



$$[Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 4NaCl = 2[PtS''Cl_2] + 4NaNO_2.$$

Таким образом, намеченной цели удалось достигнуть только отчасти, очевидно, по той причине, что замещение группы NO_2 хлором идет во всяком случае несравненно труднее, нежели обратный процесс замещения хлора нитритной группой.

О мономере $[PtS''(NO_2)_2]$

Ввиду явной невозможности осуществить превращение димера $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ в мономер $[PtS''(NO_2)_2]$ при помощи приемов, позволяющих достигнуть аналогичного результата в ряду соответствующих хлоро- и бромосоединений, мы должны были искать другие пути для разрешения этой задачи. Один из таких путей основан на взаимодействии между мономером $[PtS''Cl_2]$ и нитритом натрия или калия. Нитрит берется в небольшом избытке против количества, теоретически рассчитанного по уравнению



$$[PtS''Cl_2] + 2NaNO_2 = [PtS''(NO_2)_2] + 2NaCl.$$

Реакция довольно легко и гладко идет в разбавленном водном растворе при нагревании до кипения. Продукт реакции выделяется по охлаждении жидкости в виде кристаллического порошка, который затем очищают кристаллизацией из горячей воды, содержащей немного $NaNO_2$. Полученное таким образом вещество образует тонкие иглы с шелковистым блеском, плавящиеся без разложения при 161—161.5° и ясно отличающиеся по своим свойствам от димерного платонитрита. В смеси с равным количеством этого последнего вещество плавится при 156°, следовательно,

заметно ниже каждого изомера. Растворимость его в большинстве растворителей больше, нежели у димера. При 25° для растворимости в безводном метиловом спирте были получены следующие цифры:

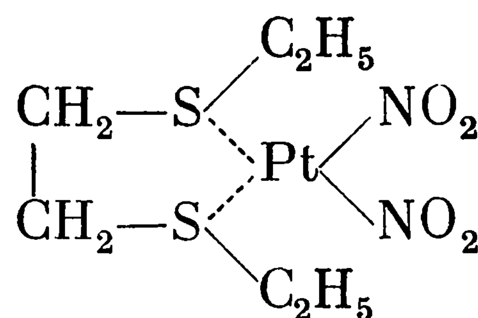
В 100 г раствора содержится:
1. 0.3946 г вещества
2. 0.3966 г »

В среднем: 0.395 г вещества

Таким образом, растворимость в 55 раз больше, нежели у димера. Анализ дал результаты, вполне отвечающие формуле $[PtS''(NO_2)_2]$:

0.0781 г вещества дали 0.0348 г Pt
0.1244 г » » 7.0 см³ N_2 (12.5°, 757 мм)
Найдено, %: Pt 44.56; N 6.60
$Pt(NO_2)_2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)$. Вычислено, %: Pt 44.65; N 6.41

Если к только что сказанному о рассматриваемом соединении прибавить, что оно совершенно не реагирует с хлоридом и другими солями I основания Рейзе, то станет ясно, что здесь дело идет о мономере, которому можно приписать только такое строение:



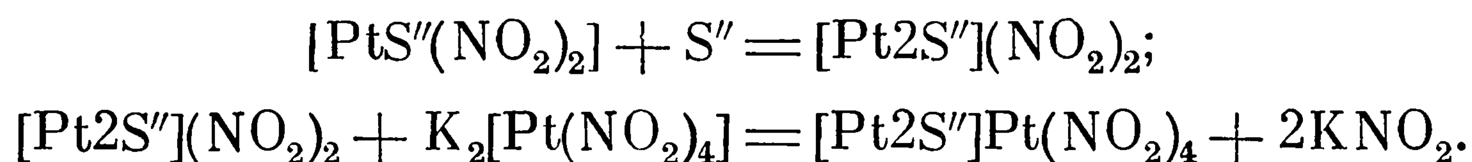
Когда мономер уже был приготовлен только что описанным путем, мы нашли, что его можно также получить, хотя и значительно труднее, исходя из димерного платонитрита $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$.

Если димер встряхивать с дисульфидом и избытком воды, то на холоду не наблюдается никакого изменения; при кипячении, однако, постепенно все переходит в раствор, из которого при испарении выделяется смесь мономера с димером.

С другой стороны, из предыдущего ясно, что если при действии хлористого натрия на димерный платонитрит можно получить мономерное хлоросоединение $[PtS''Cl_2]$, то ясно, что, переводя это последнее посредством $NaNO_2$ в мономер $[PtS''(NO_2)_2]$, можно этим косвенным путем также осуществить превращение димера с т. пл. 170° в мономер. Имея в виду ближе охарактеризовать взаимоотношения между мономером и димером, мы обратились к изучению реакций, позволяющих осуществить превращение первого соединения во второе.

При встряхивании с водой и избытком дисульфида мономер постепенно уже на холоду, быстрее при нагревании, переходит в раствор. Если к профильтрованной после охлаждения жидкости прибавить платонитрита калия, то немедленно выделится кристаллический осадок димера. Проис-

ходящие при этом процессы могут быть выражены следующими уравнениями:

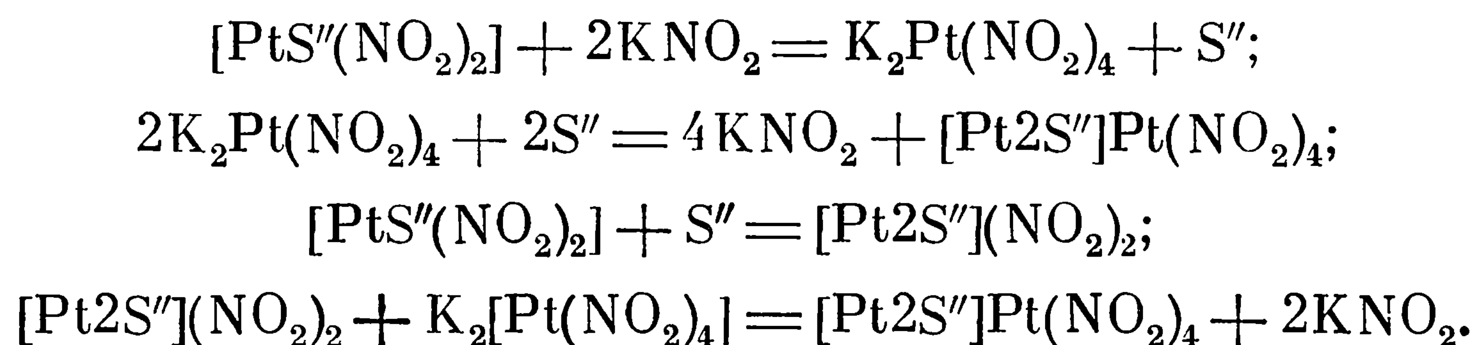


$$[PtS''(NO_2)_2] + S'' = [Pt2S''](NO_2)_2;$$

$$[Pt2S''](NO_2)_2 + K_2[Pt(NO_2)_4] = [Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 2KNO_2.$$

Другая весьма своеобразная реакция, приводящая к тому же конечному результату, заключается в продолжительном кипячении мономера с большим избытком нитрита калия или натрия. При этом выделяется свободный дисульфид, легко обнаруживаемый по запаху, а осадок, образующийся после охлаждения жидкости, реагирует с хлоридом I основания Рейзе, давая неоднократно упоминавшийся уже аналог зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$.

Механизм этой, очевидно, весьма сложной реакции в существенных чертах сводится к тому, что растворимый нитрит вытесняет дитиоэфир из части мономера с образованием щелочного платонитрита; освободившийся дитиоэфир частью действует на этот последний с образованием димера $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$; частью же дисульфид, присоединяясь к мономеру, дает начало образованию комплексного нитрита $[Pt2S''](NO_2)_2$, который со щелочным платонитритом, в свою очередь, образует димер. Все это может быть выражено совокупностью следующих равенств:



$$[PtS''(NO_2)_2] + 2KNO_2 = K_2Pt(NO_2)_4 + S'';$$

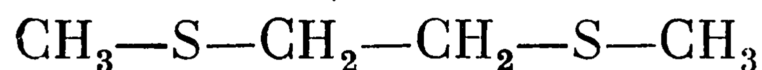
$$2K_2Pt(NO_2)_4 + 2S'' = 4KNO_2 + [Pt2S'']Pt(NO_2)_4;$$

$$[PtS''(NO_2)_2] + S'' = [Pt2S''](NO_2)_2;$$

$$[Pt2S''](NO_2)_2 + K_2[Pt(NO_2)_4] = [Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 2KNO_2.$$

В общем надо признать, что хотя возможно осуществить переход от мономера к димеру и обратно, но процессы первого рода происходят значительно легче, нежели процессы обратного направления.

Соединения диметил-1,2-дитиогликолевого эфира



$$CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3$$

Димер $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$, отвечающий этому тиоэфиру, легко получается таким же способом, как и в случае рассмотренного выше гомолога этого соединения, а именно встряхиванием метилового тиоэфира с разбавленным раствором платонитрита калия; образуется желтоватый песчано-кристаллический порошок, трудно растворимый в холодной воде и в спирте, несколько легче растворимый в горячей воде; перекристаллизованный из горячей воды, плавится при 214.5—215.5° с сильным разложением; после многократной кристаллизации совершенно теряет желтоватую окраску и становится совершенно бесцветным. Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте дало такие результаты:

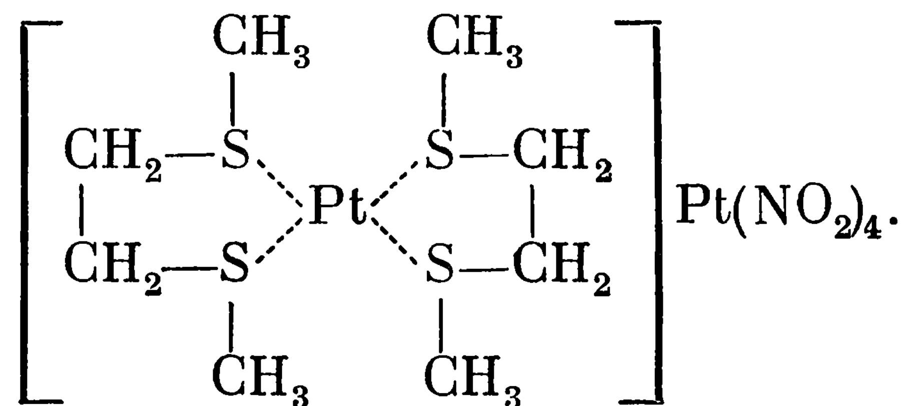
При 25° в 100 г раствора содержится:
1. 0.0128 г вещества
2. 0.0115 г »

В среднем: 0.012 г вещества

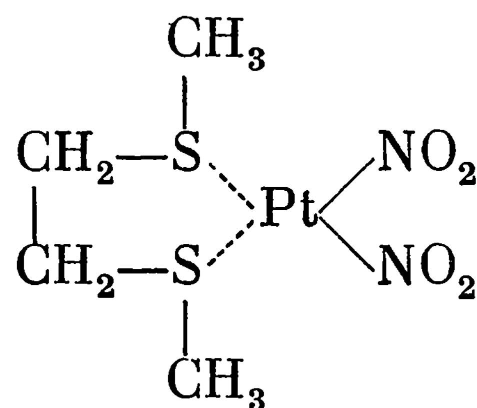
Анализ дал цифры, отвечающие теоретическому составу:

0.1055 г вещества дали 0.0502 г Pt
Найдено, %: Pt 47.58
$Pt(NO_2)_2CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3$. Вычислено, %: Pt 47.65

При кипячении с хлоридом I основания Рейзе в водном растворе вещество ведет себя совершенно так же, как и соответствующее этиловое производное. По охлаждении из жидкости выделяются характерные желтые иголочки платонитрита $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$, которые для идентификации были переведены в зеленую соль Магнуса действием хлороплатинита калия. Таким образом, можно считать доказанным, что данное вещество представляет собой димер $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ строения



От димера можно и в этом случае перейти к мономеру



Для осуществления этого перехода димер встряхивался с избытком дитиоэфира и водой в течение нескольких часов, после чего раствор подвергался сильному упариванию. При этом в первую стадию реакции, очевидно, образуется соединение высшего порядка $[Pt2S''](NO_2)_2$, которое затем, теряя молекулу дисульфида, превращается в мономер $[PtS''(NO_2)_2]$.

Для получения мономера в чистом состоянии предпочтительнее, однако, действовать кипящим раствором нитрита натрия, взятым в избытке, на мономерный хлорид $[PtS''Cl_2]$. Реакция в этом случае протекает не так гладко, как для соответствующего этилового производного, так что для

окончания реакции приходится дважды повторять обработку нитритом натрия. Таким образом получают микроскопические бесцветные иголочки, плавящиеся при 210.5—211° с разложением и не реагирующие с солями I основания Рейзе. Последнее доказывает мономерную природу вещества. Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте показало, что и в этом отношении вещество резко отличается от димера.

При 25° в 100 г раствора содержится:
1. 0.0766 г вещества
2. 0.0801 г »

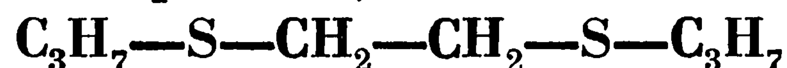
В среднем: 0.078 г вещества

Таким образом, и в этом случае мономер по растворимости стоит далеко впереди димера, хотя разница и далеко не столь значительна, как для соответствующих этиловых производных.

Анализ мономера дал такие результаты:

0.1028 г вещества дали 0.0462 г Pt
Найдено, %: Pt 47.51
$Pt(NO_2)_2(CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3)$. Вычислено, %: Pt 47.65

Соединения дипропил-1,2-дитиогликолевого эфира



$C_3H_7—S—CH_2—CH_2—S—C_3H_7$

Совершенно таким же образом, как для соответственных этилового и метилового эфиров, и в данном случае может быть получено два платиновых комплекса с $Pt(NO_2)_2$: димер $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ и мономер $[PtS''(NO_2)_2]$.

Димерная форма получается при встряхивании дисульфида с разбавленным раствором платонитрита калия в виде мелкокристаллического почти бесцветного осадка, значительно труднее растворимого в горячей воде, нежели соответствующие метиловый и этиловый дериваты. Промытое водой, спиртом и эфиром вещество плавилось при 184.5—185° без заметного разложения. С хлоридом I основания Рейзе оно реагировало вполне нормально с образованием платонитрита $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$. Таким образом, мы имеем здесь действительно димерную форму. Анализ подтвердил, что нашему веществу отвечает состав $Pt(NO_2)_2S''$:

0.1032 г вещества дали 0.0432 г Pt
Найдено, %: Pt 41.71
$Pt(NO_2)_2(C_3H_7—S—CH_2—CH_2—S—C_3H_7)$. Вычислено, %: Pt 41.93

Определение растворимости в безводном метиловом спирте дало для 25° такие результаты:

В 100 г раствора заключается:
1. 0.0407 г вещества
2. 0.0448 г »

В среднем: 0.042 г вещества

При встряхивании димера с водой и дисульфидом не наблюдается видимого взаимодействия, но при кипячении все постепенно переходит в раствор, а по испарении и охлаждении из последнего выделяется смесь кристаллов димера с мономером.

Для получения мономера в чистом состоянии и в этом случае целесообразно исходить из соответствующего хлорида [$PtS''Cl_2$] и действовать на него избытком нитрита натрия в кипящем водном растворе. Перекристаллизованный из кипящей воды с прибавкой небольшого количества нитрита натрия мономер выделяется в виде тонких бесцветных игл с т. пл. 179—179.5°, как и следовало ожидать, не реагирующих с хлоридом I основания Рейзе и отвечающих теоретическому составу, как на то указывают данные анализа:

0.0892 г вещества дали 0.0372 г Pt

Найдено, %: Pt 41.70

$Pt(NO_2)_2(C_3H_7—S—CH_2—CH_2—S—C_3H_7)$. Вычислено, %: Pt 41.93.

Определение растворимости в абсолютном метиловом спирте при 25° дало такие результаты:

В 100 г раствора содержится:

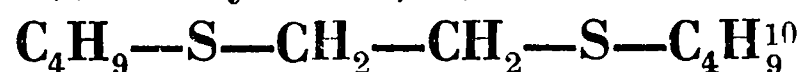
1. 0.656 г вещества
2. 0.665 г »
3. 0.659 г »

В среднем: 0.660 г вещества

Таким образом, и в этом случае растворимость мономерной формы значительно (в 16 раз) превышает растворимость димера.

При встряхивании мономера с сульфидом и водой комплексное соединение переходит в раствор, из которого платонитрит калия выделяет осадок димера. Этим путем, следовательно, можно вызвать обратный переход мономера в димер.

Соединения ди-*н*-бутил-1,2-дитиогликолевого эфира

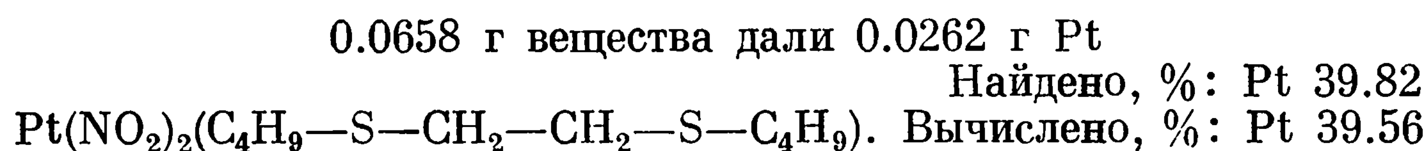

$C_4H_9—S—CH_2—CH_2—S—C_4H_9$[10]

Димерная модификация [$Pt2S''$]$Pt(NO_2)_4$ была получена обычным путем из $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и дитиоэфира на холоду. Она образует бесцветный неясно кристаллический порошок, нерастворимый в обыкновенно употребляемых растворителях. Промытый водой, спиртом и эфиром, он плавился при 181—181.5° с сильным разложением. С хлоридом I основания Рейзе он не дает

[10] Отвечающие этому тиоэфиру хлоросоединения состава $PtCl_2S''$ были получены в двух модификациях. Димер, обладающий буровато-розовым цветом, получается обычным путем, из дисульфида и K_2PtCl_4. Он реагирует с хлоридом I основания Рейзе, давая начало образованию зеленой соли Магнуса, а потому ему должно принадлежать строение [$Pt2S''$]$PtCl_4$. При нагревании per se или же с водой он легко переходит в желтый мономер, лишенный способности реагировать с хлоридом I основания Рейзе. Состав этих соединений был установлен анализом.

заметной реакции. Это обстоятельство не может, однако, служить аргументом против его димерной природы и против наличности в его молекуле ионогенного остатка $Pt(NO_2)_4$ по той причине, что растворимость его даже в горячей воде практически равна нулю, а потому вполне возможно и даже вероятно, что произведение растворимости образующих это соединение ионов $[Pt2S'']^{++}$ и $[PtCl_4]^{--}$ меньше, нежели произведение растворимости для соли Ланга $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$.

Анализ его, во всяком случае, подтверждает принимаемый для него состав:



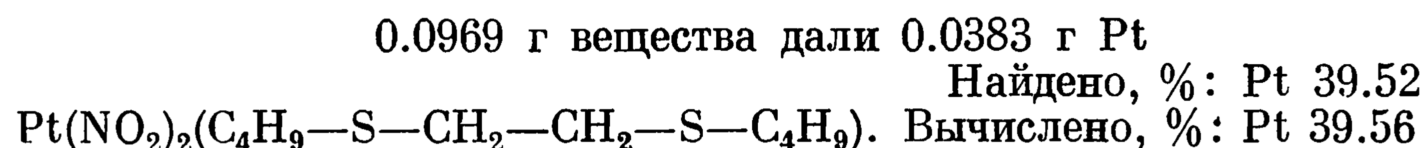
0.0658 г вещества дали 0.0262 г Pt

Найдено, %: Pt 39.82

$Pt(NO_2)_2(C_4H_9—S—CH_2—CH_2—S—C_4H_9)$. Вычислено, %: Pt 39.56

О том, что данное вещество с большой долей вероятности следует считать димером, свидетельствует то обстоятельство, что отвечающий тому же составу мономер существует и легко может быть получен обычным путем, через замещение хлора нитритной группой в соответствующем хлоросоединении $[PtS''Cl_2]$.

Реакция идет в водной среде при кипячении с $NaNO_2$. Мономер бесцветен и отличается от димера растворимостью в горячей воде и в метиловом спирте. В этом последнем он сравнительно легко растворим и может быть из него перекристаллизован. Температура плавления его лежит при 172—172.5°.



0.0969 г вещества дали 0.0383 г Pt

Найдено, %: Pt 39.52

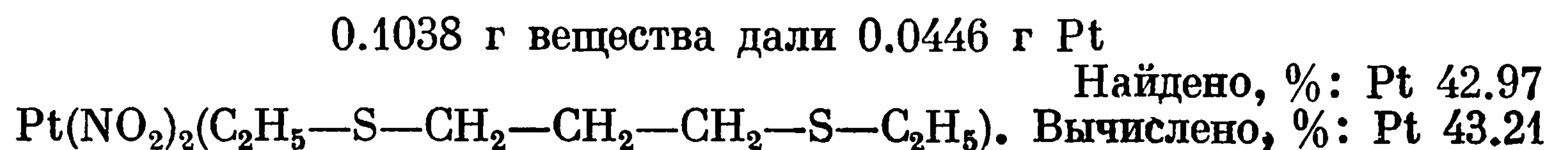
$Pt(NO_2)_2(C_4H_9—S—CH_2—CH_2—S—C_4H_9)$. Вычислено, %: Pt 39.56

К сожалению, из-за недостатка материала не удалось произвести сравнительного определения растворимости обеих модификаций в метиловом спирте.

Соединения диэтил-1,3-дитиотриметиленгликолевого эфира $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$

При встряхивании этого тиоэфира с разбавленным раствором платонитрита калия сейчас же образуется обильный осадок, бесцветный и неясно кристаллического строения. Вещество отличается необыкновенно трудной растворимостью в воде и спирте, даже при температуре кипения. Промытое водой, спиртом и эфиром и высушенное, оно плавилось при 229—229.5° с сильным разложением; с хлоридом I основания Рейзе не реагирует. Последнее обстоятельство и в этом случае не может служить аргументом против димерного строения $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$ ввиду крайне малой растворимости рассматриваемого соединения в воде и по мотивам, изложенным по поводу бутилового эфира дитиоэтиленгликоля.

Состав соединения отвечает принятой формуле:



0.1038 г вещества дали 0.0446 г Pt

Найдено, %: Pt 42.97

$Pt(NO_2)_2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)$. Вычислено, %: Pt 43.21

Определение растворимости в метиловом спирте при 25° привело к величине того же порядка, как и для других димеров аналогичного состава.

В 100 г раствора содержится:
1. 0.0244 г вещества
2. 0.0225 г »

В среднем: 0.023 г вещества

Вероятно, эти числа как здесь, так и при ближайших следующих определениях немного слишком высоки, так как нам не удавалось получить совершенно прозрачного раствора.

При обработке этого соединения избытком дитиоэфира как на холоду, так и при нагревании не происходит дальнейшего присоединения дисульфида.

Соответствующий мономерный продукт мы пытались приготовить взаимодействием мономерного хлорида (см. следующую статью Л. А. Чугаева и А. Г. Коблянского) [11] с нитритом натрия. Реакция в этом случае протекает с большим трудом и необходимо повторное продолжительное кипячение хлорида с большим избытком нитрита натрия для того, чтобы достигнуть полного замещения. При этом жидкость сильно пахнет свободным дитиоэфиром, и образовавшийся продукт обладает теми же свойствами, как и вышеописанное соединение. После промывки и сушки вещество плавится при 229—229.5° с сильным разложением.

Определение растворимости в метиловом спирте при 25° дало следующие результаты:

В 100 г раствора содержится:
1. 0.2059 г вещества
2. 0.0289 г »

В среднем: 0.027 г вещества

Видимо, мы здесь имеем дело с тем же веществом, которое образуется при прямом взаимодействии дитиоэфира с раствором платонитрита.

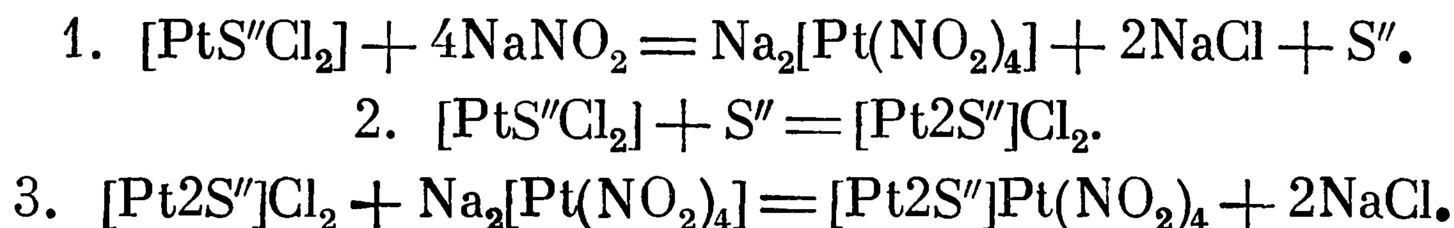
Если для определения растворимости взять смесь обоих препаратов, полученных различными путями, то значение последней незначительно изменяется:

В 100 г раствора содержится:
1. 0.0338 г вещества
2. 0.0327 г »

В среднем: 0.033 г вещества

[11] См. с. 430 наст. изд. — *Прим. ред.*

Если этому веществу присуще строение димерного тела $[Pt2S'']Pt(NO_2)_4$, то только что приведенная реакция может быть выражена следующим образом:



$$1.\ [PtS''Cl_2] + 4NaNO_2 = Na_2[Pt(NO_2)_4] + 2NaCl + S''.$$

$$2.\ [PtS''Cl_2] + S'' = [Pt2S'']Cl_2.$$

$$3.\ [Pt2S'']Cl_2 + Na_2[Pt(NO_2)_4] = [Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 2NaCl.$$

Соединения диэтил-2-окси-1,3-дитиогликолевого эфира



$$C_2H_5—S—CH_2—CHOH—CH_2—S—C_2H_5$$

Оказалось, что 2-окси-1,3-дитиоэфир относится к платонитриту калия совершенно аналогично только что описанному 1,3-дитиоэфиру. Образующееся и в этом случае бесцветное соединение очень трудно растворимо даже в горячей воде. После промывки и сушки плавится при 182—182.5° с разложением и отвечает эмпирическому составу $[PtS''(NO_2)_2]$, установленному анализом:

0.0879 г вещества дали 0.0365 г Pt
Найдено, %: Pt 41.52
$[PtS''(NO_2)_2]$. Вычислено, %: Pt 41.75

Определение растворимости в метиловом спирте дало следующие результаты:

В 100 г раствора содержится:
1. 0.025 г вещества
2. 0.028 г »

В среднем: 0.026 г вещества

Реакции с хлоридом I основания Рейзе и в этом случае не происходит.

Если соединение оставить реагировать на холоду или при нагревании с избытком дитиоэфира, то не происходит дальнейшего присоединения дисульфида.

При обработке соответствующего мономерного хлорида избытком нитрита натрия реакция протекает совершенно аналогично, как при вышеупомянутом 1,3-дитиогликолевом эфире. Замещение происходит только после продолжительного кипячения с большим избытком нитрита, причем раствор сильно пахнет дисульфидом, и полученный продукт оказывается совершенно идентичен с только что описанным. Т. пл. 182—183°, [плавится] с разложением. Определение растворимости в метиловом спирте дало следующие результаты:

В 100 г раствора содержится:
1. 0.026 г вещества
2. 0.029 г »

В среднем: 0.027 г вещества

Эмпирический состав препарата, полученного таким путем, подтверждается анализом:

0.0979 г вещества дали 0.0408 г Pt
Найдено, %: Pt 41.67
[PtS″$(NO_2)_2$]. Вычислено, %: Pt 41.75

Из вышеизложенного видно, что и в этом случае, как и при ранее описанном 1,3-дитиогликолевом эфире, нам удалось получить только один-единственный изомер, которому, по всей видимости, присуща димерная формула.

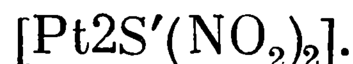
Соединения метилсульфида $(CH_3)_2S$

Среди платиновых соединений с моносульфидами (тиоэфирами) установлено существование димерной γ-модификации только у производных метилсульфида, причем получены и описаны следующие два соединения: [Pt4$(CH_3)_2$S]$PtCl_4$ и [Pt4$(CH_3)_2$S]$PtBr_4$. Поэтому нам казалось чрезвычайно интересным изучить ближе отношение метилсульфида к платонитритам. При встряхивании разбавленного раствора платонитрита калия с теоретическим количеством сульфида происходит образование бесцветного осадка. Отфильтрованное, промытое водой и эфиром и высушенное над хлористым кальцием соединение это казалось совершенно идентичным тому, которое получил Бломстранд. Оно легко растворимо в хлороформе и в горячей воде, гораздо меньше в спирте и совершенно нерастворимо в эфире. Анализ сухого продукта дал следующие результаты:

0.0746 г вещества дали 0.0351 г Pt
0.0742 г » » 0.0352 г Pt
0.1193 г » » 6.9 $см^3$ N_2 (18°, 767 мм)
Найдено, %: Pt 47.30; 47.44; N 6.70
Pt2S′$(NO_2)_2$. Вычислено, %: Pt 47.43; N 6.81

При встряхивании этого соединения на холоду с хлоридом I основания Рейзе или при взаимодействии хлорида с водным раствором его не наблюдается никакой реакции.

Это обстоятельство, равно как и легкая растворимость нашего соединения в хлороформе, что чрезвычайно характерно для мономерной формулы, говорит за отсутствие комплексного радикала $Pt(NO_2)_4$ в молекуле и за принятие формулы


[Pt2S′$(NO_2)_2$].

Так как при непосредственном взаимодействии метилсульфида с платонитритом калия не удалось получить димерной модификации, то мы старались получить ее другими путями. Здесь мы упомянем только о двух таких попытках.

1. Если димерный хлорид [Pt4S′]$PtCl_4$ встряхивать продолжительное время на холоду с избытком раствора нитрита натрия, то происходит полное замещение всех атомов хлора нитрогруппой с образованием бесцвет-

ного вещества. Последнее после промывки и просушки оказалось совершенно идентичным только что полученному веществу.

2. Если мономерную модификацию $[Pt2S'(NO_2)_2]$ обработать избытком метилсульфида, то она переходит в раствор. При прибавлении платонитрита калия к профильтрованному раствору выделяется кристаллический осадок, который опять оказался мономерной модификацией.

После этих тщетных попыток получения димерной формы $[Pt4S']Pt(NO_2)_4$ можно вывести законное заключение, что последняя не способна к существованию или представляет совершенно неустойчивое вещество. Дальнейшие опыты показали, что этилсульфид относится к платонитритам совершенно так же, причем образуется только одна мономерная модификация.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из всех вышеприведенных данных прежде всего следует, что образование димерных членов в ряде комплексных соединений дитиоэфиров общего состава $R—S—(CH_2)_n—S—R$ с платонитритом происходит с такой же легкостью, как это раньше нами наблюдалось при соответствующих галоидных соединениях. Всегда выступает димерная модификация в качестве первого продукта при взаимодействии дитиоэфиров с растворимыми двойными соединениями двухвалентной платины: с хлороплатинитами, бромоплатинитами и платонитритами.

Однако значительная разница заключается в том, что для галоидных соединений димерная, так называемая γ-модификация сравнительно менее устойчива, тогда как для нитритных соединений наблюдается как раз противоположное соотношение.

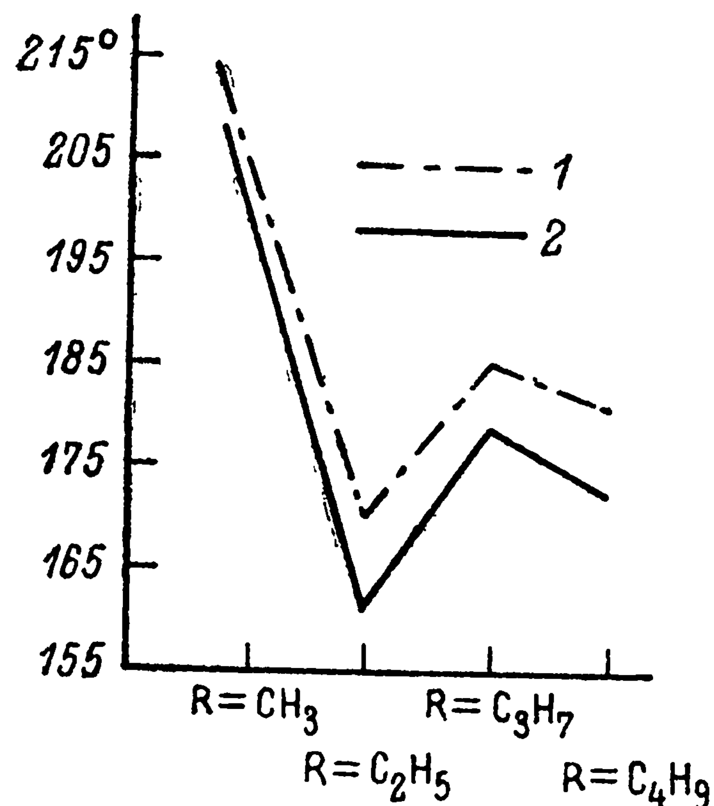
В полном согласии с этим находится переход димерной формы в мономерную, который легко может быть проведен для галоидных соединений, для нитритных же соединений — в общем трудноосуществимый, а в некоторых случаях совершенно невоспроизводимый при данных условиях опыта. Мономерная форма, соответствующая формуле $[PtS''(NO_2)_2]$, лучше всего получается при действии растворимых солей азотистой кислоты на хлористое соединение $[PtS''Cl_2]$.

Что касается соединений производных 1,3-дитиоэфиров, то их можно было получить только в виде одной изомерной формы, которая, по всей видимости, должна быть принята за димерную. Поразительную разницу в этом отношении представляют собой соединения моносульфидов, для которых димерная форма вообще не могла быть получена. В качестве единственного продукта взаимодействия тиоэфиров состава R_2S с $K_2Pt(NO_2)_4$ всегда является мономерная форма.

Сравнительное изучение физических и химических свойств этих изомерных модификаций показало, что они в некоторых отношениях очень резко отличаются друг от друга.

Температура плавления димерных соединений лежит всегда выше, чем соответственных мономерных. При этом можно наблюдать известную правильность: с увеличением молекулярного веса дитиоэфира на $(CH_2)_2$

(например, при переходе от диметилового эфира к диэтиловому и т. д.) температуры плавления в рядах обоих изомеров попеременно повышаются и снова понижаются совершенно аналогично тому, что наблюдается в гомологических рядах некоторых органических соединений.



1 — димерная, *2* — мономерная формы.

Графическое изображение кривой температуры плавления представляет собою восходящую и нисходящую линию, как видно из прилагаемой диаграммы.

Растворимость, например, в метиловом спирте составляет характерную черту, которая позволяет отличить обе изомерные формы друг от друга.

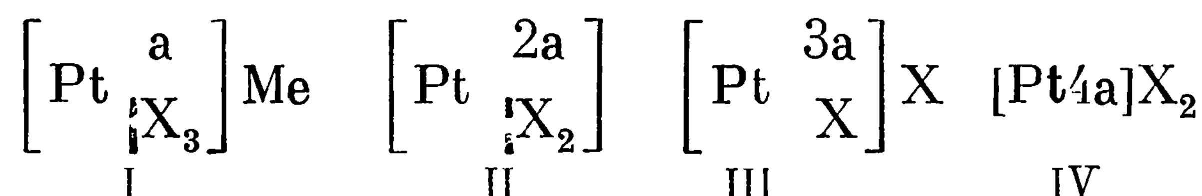
Что касается химических свойств, то димерные соединения отличаются (хотя и с некоторыми исключениями) тем свойством, что они реагируют с солями I основания Рейзе с образованием характерной соли Ланга $[Pt4NH_3]Pt(NO_2)_4$, аналога зеленой соли Магнуса.

Другой характерной реакцией димерных веществ (хотя тоже, видимо, не общераспространенной) является их образование из соответствующих димерных хлоридов при взаимодействии их с растворимыми нитритами. При этом хлор замещается нитритной группой, и в результате достигается гладкий переход от иона $PtCl_4^{--}$ к платонитритному иону $Pt(NO_2)_4^{--}$.

IV. О ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ, АНАЛОГИЧНЫХ СОЛЯМ I ОСНОВАНИЯ РЕЙЗЕ[12]

(Совместно с В. Г. Хлопиным)

Между тем как для солей двухвалентной платины PtX_2 давно известен ряд комплексных соединений с возрастающим содержанием аммиака и аминов в молекуле



для вполне аналогичных соединений PtX_2 с органическими сульфидами (S′) до последнего времени были известны только комплексы, отвечающие типу II. Что касается до соединений других типов, то они не могли быть

[12] Перевод с немецкой статьи в Z. anorg. Chem., 1914, 86, 241. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

получены, и только на существование соединений высшего типа $[Pt4S']X_2$ мы находим косвенные намеки в классических работах Бломстранда и его учеников. Впервые существование соединений типа $[Pt4S']X_2$ было поставлено вне всякого сомнения благодаря работам, сделанным в нашей лаборатории, притом при помощи двух независимых друг от друга приемов.

С одной стороны, было доказано, что электропроводность соединений типа $[Pt2S'X_2]$ в метиловом спирте, ничтожная сама по себе, быстро возрастает от прибавления тиоэфира S′. Такое возрастание, очевидно, обусловливается образованием электролита $[Pt4S']X_2$ из неэлектролита $[Pt2S'X_2]$. Наиболее полным образом до сих пор исследовано в этом направлении отношение комплексов $[PtS''X_2]$, происходящих от дитиоэфиров S″,[13] например от $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$.

При этом оказалось, что резкое нарастание электропроводности (по крайней мере, в типичном случае) происходит лишь до тех пор, пока количество прибавленного дисульфида составляет 1 мол. на 1 мол. первоначального соединения $[PtS''X_2]$, что как раз соответствует образованию комплекса $[Pt2S'']X_2$. При дальнейшем прибавлении дисульфида кривая делается более пологой. Таким образом, существование соединения высшего типа и в этом случае документируется самим ходом кривой молекулярной электропроводности.

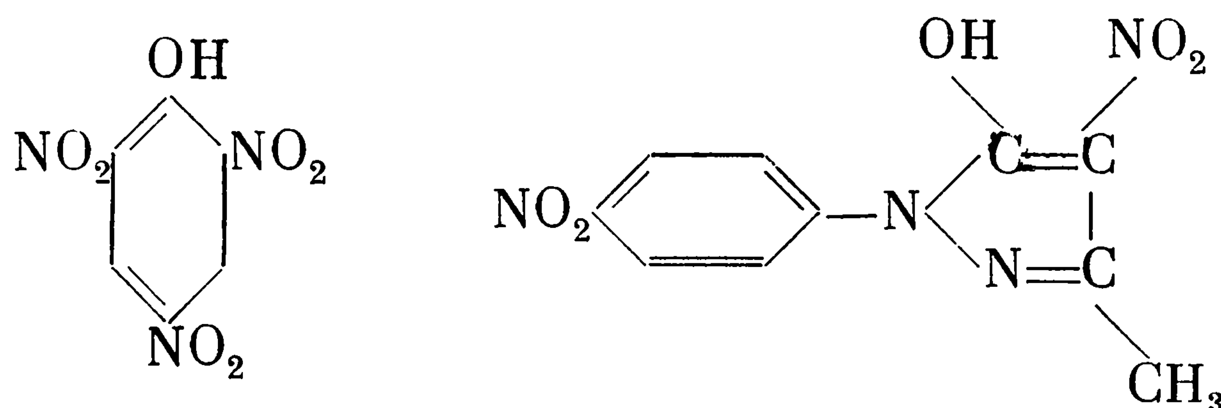
С другой стороны, существование катионов $[Pt4S']^{++}$ и $[Pt2S'']^{++}$ могло быть установлено еще и иным, более непосредственным путем. Исследования показали, что ряд соединений, образующихся при действии дитиоэфиров, а также метилсульфида[14] на комплексные соли $K_2[PtCl_4]$, $K_2[PtBr_4]$, $K_2[Pt(NO_2)_4]$, представляют собой хлороплатиниты, бромоплатиниты и платонитриты комплексных оснований $[Pt2S''](OH)_2$ и $[Pt4(CH_3)_2S](OH)_2$, например $[Pt2S'']PtCl_4$, $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$ и т. п.

Хотя строение всех этих двукомплексных солей, вполне аналогичных зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtCl_4$, и было доказано вполне убедительным путем, однако в каждой из них на 1 атом платины все-таки приходится только 1 молекула дисульфида или 2 молекулы моносульфида, а потому представлялось интересным приготовить соединения комплексных ионов $[Pt4S']^{++}$, $[Pt2S'']^{++}$ с анионами, вообще не содержащими платины, притом достаточно устойчивые, чтобы получение их в аналитически чистом состоянии не представляло затруднений. В поисках за такими соединениями мы естественным образом остановились на группе двухкомплексных солей, к которой относятся упомянутые выше хлороплатиниты, бромоплатиниты и платонитриты наших платиновосернистых оснований, а также на солях таких кислот, как пикриновая и пикролоновая,

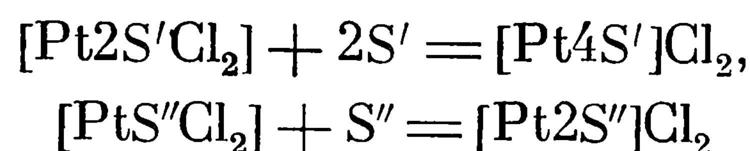
---

[13] В этом случае одна молекула S″ дитиоэфира играет ту же роль, что две молекулы сульфида S′, подобно тому как этилендиамин (En) играет ту же роль в платиниаках, что две молекулы аммиака, и, следовательно, занимает два координационных места, по теории Вернера: $[Pt2En]Cl_2$ аналогично $[Pt4NH_3]Cl_2$, как $[Pt2S'']Cl_2$ аналогично $[Pt4S']Cl_2$.

[14] С [метилсульфидом] $(CH_3)_2S$ не удалось, однако, получить соединения $[Pt4(CH_3)_2S][Pt(NO_2)_4]$.



способность которых образовать характерные соли и со сложными основаниями хорошо известна. Для получения этих сложных солей мы сначала растворяли соединения $[Pt2S'Cl_2]$ и $[PtS''Cl_2]$ в воде с прибавкой соответствующего тио- или дитиоэфира. Полученные таким образом растворы соединений высшего типа



$$[Pt2S'Cl_2] + 2S' = [Pt4S']Cl_2,$$
$$[PtS''Cl_2] + S'' = [Pt2S'']Cl_2$$

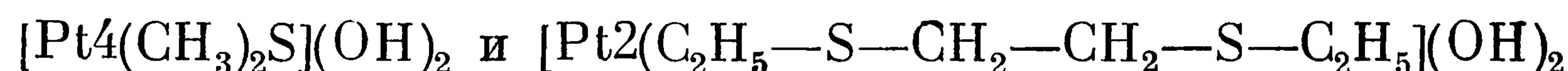
осаждались затем прибавлением соли соответствующей кислоты AH, или, что лучше, какой-либо ее растворимой соли, например



$$[Pt4S']Cl_2 + 2ANa = [Pt4S']A_2 + 2NaCl.$$

В этих условиях более или менее характерные осадки комплексных солей были получены со следующими соединениями: $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, $Na_2[RhCl_6]$, $Na_2[OsCl_6]$, с фосфорновольфрамовой кислотой, с натриевыми солями пикриновой и пикролоновой кислот.

Из них до сих пор более подробно были исследованы только соли оснований

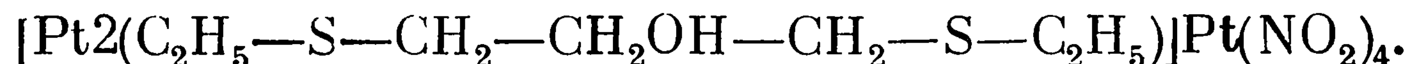


$$[Pt4(CH_3)_2S](OH)_2 \text{ и } [Pt2(C_2H_5-S-CH_2-CH_2-S-C_2H_5](OH)_2$$

с кислотами нитропруссидной, пикриновой и пикролоновой. Состав этих солей, установленный анализами, а также величина их молекулярной электропроводности, измеренной в тех случаях, когда тому не препятствовала слишком малая растворимость, не оставляли никакого сомнения в том, что в них содержатся комплексные катионы $[Pt4S']^{++}$ и $[Pt2S'']^{++}$, а потому существование платиновосульфидных соединений типа $[Pt4a]X_2$, аналогичных солям I основания Рейзе, может считаться окончательно установленным.

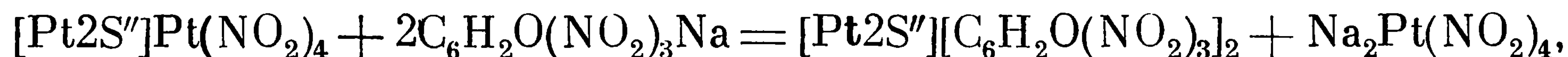
Среди соединений $[Pt4S']X_2$ и $[Pt2S'']X_2$ особенно характерными по трудной растворимости и способности кристаллизоваться являются пикраты. Интересно, что остаток пикриновой кислоты легко вступает, по-видимому, только во внешнюю сферу и, наоборот, не обладает склонностью вступать в комплексный радикал и переходить в неионизированное состояние. Ввиду этого пикриновой кислотой, всего лучше в виде пикрата натрия, можно пользоваться для отыскания комплексных ионов $[Pt4S']$ и $[Pt2S'']$ в сложных комплексных солях, в которых присутствие этих ионов не вытекает непосредственно из данных анализа.

Пользуясь пикратом натрия, нам удалось, например, подтвердить строение недавно описанного нами комплексного платонитрита, приписанное ему только предположительно



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2OH—CH_2—S—C_2H_5)]Pt(NO_2)_4.$$

Соединение это не реагирует с хлоридом I основания Рейзе, а потому присутствие катиона $[Pt2S'']^{++}$ в нем и не могло быть доказано. Опыт показал, однако, что при нагревании с раствором пикрата натрия оно реагирует по следующему уравнению:



$$[Pt2S'']Pt(NO_2)_4 + 2C_6H_2O(NO_2)_3Na = [Pt2S''][C_6H_2O(NO_2)_3]_2 + Na_2Pt(NO_2)_4,$$

а потому наличность в нем иона является бесспорной.

Таким образом, в пикрате натрия мы, по-видимому, имеем реактив, столь же ценный для определения структуры двухкомплексных солей, как и соли I основания Рейзе, неоднократно уже оказывавшие нам в этом отношении ценные услуги. Притом пикрат натрия и соли I основания Рейзе представляют реактивы, взаимно дополняющие друг друга, так как первый характеризует комплексные катионы, тогда как соли Рейзе позволяют распознавать такие комплексные анионы, как $PtCl_4^{--}$, $PtBr_4^{--}$ и др.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ[15]

I. Производные нитропруссидной кислоты

1. $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)][Fe(CN)_5NO]$

Для приготовления этой соли соединение $[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2]$ нагревалось с водой и избытком дисульфида, пока все не перешло в раствор. Почти бесцветный раствор охлаждался, отфильтровы-

---

[15] Считаем необходимым сделать несколько замечаний относительно аналитических методов, применявшихся в этой работе.

Для отделения платины от железа вещество разрушается несколькими каплями H_2SO_4 или HNO_3 с последующим прокаливанием в тигле. Смесь $Pt+Fe_2O_3$ обрабатывается крепкой HCl при нагревании на водяной бане; раствор отфильтровывается от металлической платины, и из него железо осаждается аммиаком в виде Fe_2O_3. (Правильнее $Fe(OH)_3$, — *Прим. ред.*). В производных пикриновой и пикролоновой кислот платина определялась путем осторожного разрушения соединения серной или азотной кислот в кварцевой пробирке и последующего прокаливания.

Азот определялся по Дюма. При определении его в производных пикриновой и пикролоновой кислот вещество смешивалось с прокаленным песком и затем осторожно сжигалось.

Для определения серы вещество окислялось в кьельдалевской колбе смесью HNO_3+Br_2; раствор после нейтрализации едким натром переливался в платиновую чашу, выпаривался досуха по прибавлении соды и сплавлялся в течение 1/2 ч. Сплав обрабатывался разбавленной соляной кислотой, отфильтровывался от Fe_2O_3 и Pt, а в фильтрате хлористым барием осаждалась образовавшаяся таким путем серная кислота.

вался и к нему добавлялся $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ в избытке, притом лучше всего в виде кристаллов. Почти немедленно раствор начинал мутнеть от выделения серовато-фиолетовых игл соединения $[Pt2S''][Fe(CN)_5NO]$. Осадок отфильтровывался под давлением, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и затем сушился над серной кислотой. Полученный таким образом препарат в воде на холоду почти нерастворим, но растворяется довольно хорошо при нагревании, с желтовато-розовым цветом и по охлаждении вновь выкристаллизовывается в виде хорошо образованных игл. В спирте, хлороформе и эфире нерастворим. Крепкие кислоты H_2SO_4, HNO_3 и HCl растворяют это соединение, и раствор может быть нагрет до кипения, причем соль не разлагается. Такой раствор, например, в HCl или даже в царской водке не дает реакции на платину (ни с муравьиной кислотой, ни с KCl), а только на железо. При нагревании в сухом виде это соединение разлагается без предварительного плавления.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

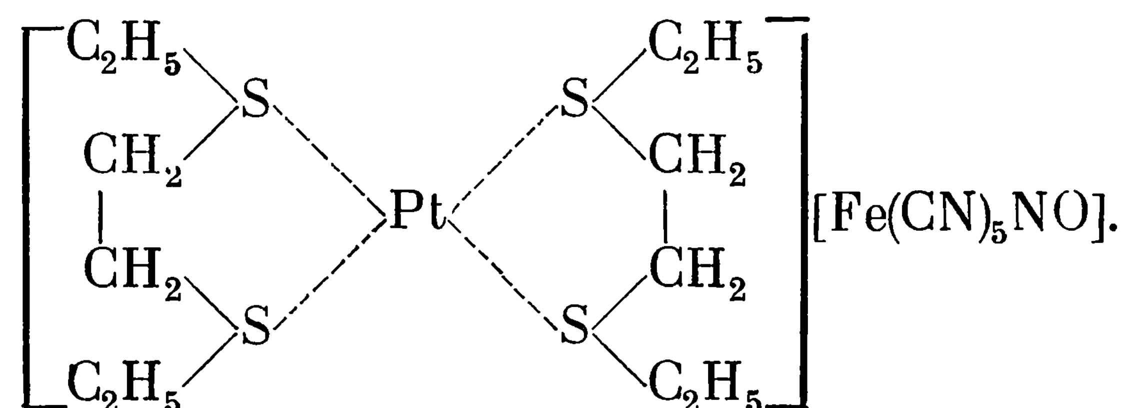
0.0734 г вещества дали 0.0283 г $Pt+Fe_2O_3$
0.1111 г » » 0.0124 г Fe_2O_3
0.1211 г » » 13 см^3 N_2 (при 20° и 750.5 мм)
0.0778 г » » 0.1040 г $BaSO_4$

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2(C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5)][Fe(CN)_5(NO)]$, %
Pt	27.40	27.42
Fe	7.81	7.87
$Pt+Fe_2O_3$	38.56	38.66
N	12.04	11.83
S	18.38	18.03

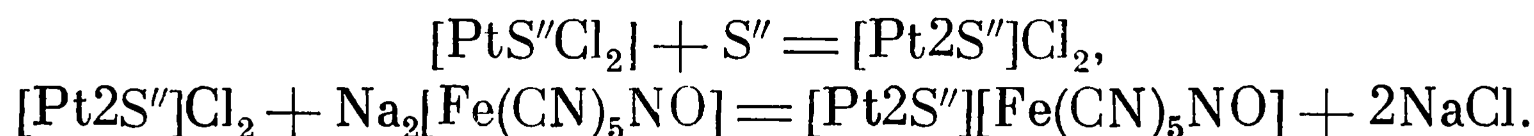
Молекулярная электропроводность в водном растворе при 25° равна:

v	μ
1000	175.5
2000	201.8

Таким образом, и анализы и электропроводность указывают нам на то, что мы имеем здесь дело с соединением такого состава и строения:



Реакция его получения может быть выражена следующим образом:



$$[PtS''Cl_2] + S'' = [Pt2S'']Cl_2,$$
$$[Pt2S'']Cl_2 + Na_2[Fe(CN)_5NO] = [Pt2S''][Fe(CN)_5NO] + 2NaCl.$$

---

2. $[Pt2(CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3)][Fe(CN)_5NO]$

Это соединение получено, как и в предыдущем случае, смешением раствора $[Pt2(CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3)]Cl_2$ с избытком твердого нитропруссидного натрия. Выделение соединений $[Pt2S''][Fe(CN)_5NO]$ в данном случае наступает значительно медленнее, чем для этилдисульфида. Осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Высушенный препарат представляет собой кристаллы красновато-коричневого цвета, собранные в друзы, очень трудно растворимые в холодной воде, легче в горячей, нерастворимые в спирте, хлороформе и эфире; растворяются в концентрированных кислотах, еще легче при нагревании. Разбавленные кислоты действуют таким же образом, но слабее. При нагревании без растворителя вещество разлагается, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

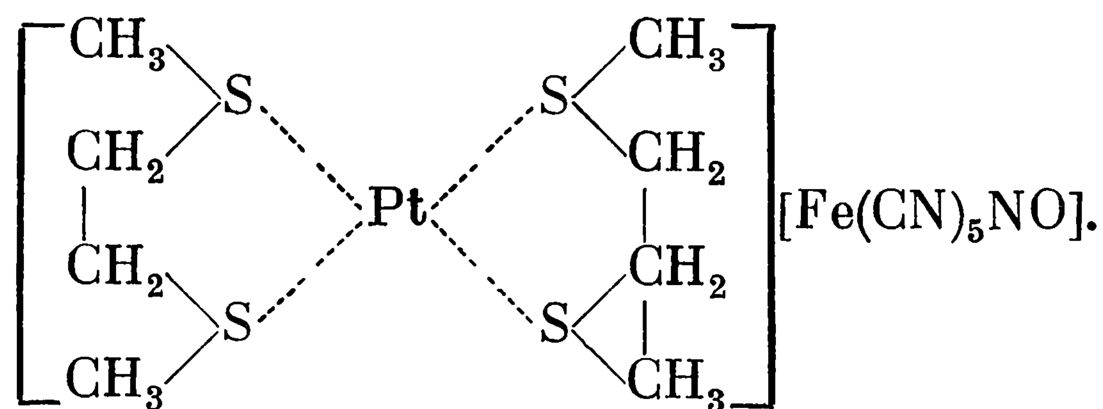
0.1098 г вещества дали 0.0462 г $Pt+Fe_2O_3$
0.0327 г Pt и 0.0133 г Fe_2O_3

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2(CH_3—S—(CH_2)_2—S—CH_3)][Fe(CN)_5NO]$, %
$Pt+Fe_2O_3$	41.89	41.94
Pt	29.78	29.76
Fe	8.47	8.52

Молекулярная электропроводность этого соединения в водном растворе при 25° равна:

v	μ
1000	191.0
2000	210.0

Таким образом, и этой соли отвечает формула с двумя комплексными ионами:



---

3. $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)][Fe(CN)_5NO]$

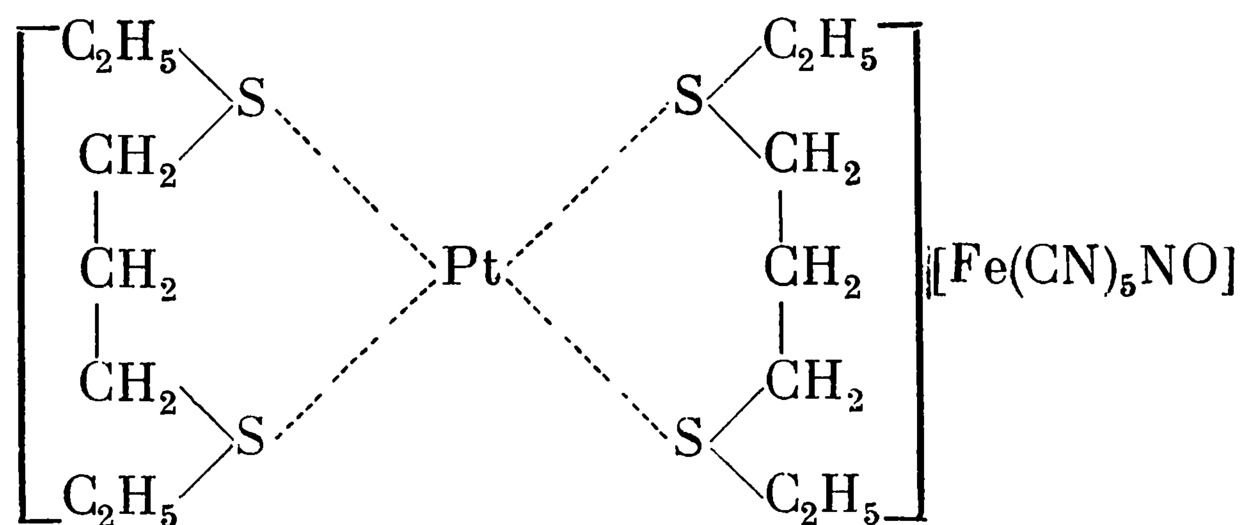
Если перейти от дисульфидов, содержащих серу в положении 1, 2, к дисульфидам, содержащим ее в положении 1,3, то и для них могут быть выделены соединения высшего типа, содержащие ион $[Pt2S'']^{++}$, но реакция обменного разложения соответствующего хлорида с нитропруссидным натрием дает в результате здесь маслянистое вещество, которое лишь после продолжительного стояния затвердевает в красновато-коричневое вещество, не имеющее ясно кристаллического строения. Полученный таким образом продукт отсасывался, промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Соединение это нерастворимо в холодной воде, спирте, хлороформе и эфире; при нагревании же с водой отчасти растворяется, превращаясь при этом опять в маслообразный продукт. При охлаждении водного раствора из него выпадает желтоватая муть, и при этом раствор все время пахнет дисульфидом, так что, по-видимому, происходит разложение соединения. Крепкие кислоты на холоду его растворяют, при нагревании же с ними соединение разлагается с выделением дисульфида; то же самое происходит и при нагревании его с разбавленными кислотами. Нагретое в сухом состоянии, оно разлагается, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0.1051 г вещества дали 0.0393 $Pt+Fe_2O_3$, 0.0274 г Pt и 0.116 г Fe_2O_3

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2S''][Fe(CN)_5NO]$, %
$Pt+Fe_2O_3$	37.39	37.18
Pt	27.07	26.38
Fe	7.72	7.56

Таким образом, мы и в этом случае имеем дело с соединением высшего типа, которому следует приписать такую формулу:



4. $[Pt4(CH_3)_2S][Fe(CN)_5NO]$

После того как нам удалось выделить в чистом виде ряд соединений высшего типа для дисульфидов, мы сделали попытки получить соответствующие производные и для моносульфидов. Здесь ввиду отсутствия

циклической группировки эти соединения, естественно, должны быть гораздо менее устойчивы. И действительно, даже для метилсульфида получение соединения $[Pt4(CH_3)_2S][Fe(CN)_5NO]$ настолько затруднительно, что нам удалось только один раз выделить его в чистом состоянии. При смешении раствора $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$ с нитропруссидным натрием он почти сразу мутнеет; если же прибавить большой избыток $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, то эта муть снова исчезает. Один раз, при смешении раствора хлорида с $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, нам удалось получить осадок в виде блестящих коричневых табличек, которые после отфильтровывания, промывки и сушки над серной кислотой имели состав, отвечающий теоретической формуле:

0.1106 г вещества дали 0.0457 г $Pt+Fe_2O_3$, 0.0324 г Pt и 0.0132 г Fe_2O_3

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt4(CH_3)_2S][Fe(CH)_5NO]$, %
$Pt+Fe_2O_3$ . . .	41.32	41.68
Pt	29.29	29.58
Fe	8.35	8.47

Вещество это оказалось нерастворимым в воде и в органических растворителях. Однако ввиду того, что все попытки получить в другой раз соединение такого же состава не увенчались успехом, мы пока оставляем вопрос о его существовании открытым.

Интересно отметить, что комплексный радикал $[Fe(CN)_5NO]$ может быть введен и во внутреннюю сферу молекулы при действии на соединения $[Pt2S'Cl_2]$ или $[PtS''Cl_2]$. Последние растворяются в воде только при нагревании. При этом атомы хлора, первоначально прочно связанные, приобретают большую подвижность, быть может, благодаря мимолетному образованию нестойких аквосоединений $[Pt2S'(H_2O)_2]Cl_2$ и $[PtS''(H_2O)_2]Cl_2$. Поэтому и становится возможным замещение хлора остатком $[Fe(CN)_5NO]$. На самом деле, прибавление нитропруссида натрия к горячему раствору упомянутых хлористых соединений влечет за собою выделение нерастворимых продуктов, состав которых отвечает формуле $[Pt2S'(Fe(CN)_5NO)]$ или $[PtS''(Fe(CN)_5NO)]$. Подробное изучение этих соединений не входило в наши прямые задачи, поэтому мы ограничимся здесь описанием всего лишь двух из них.

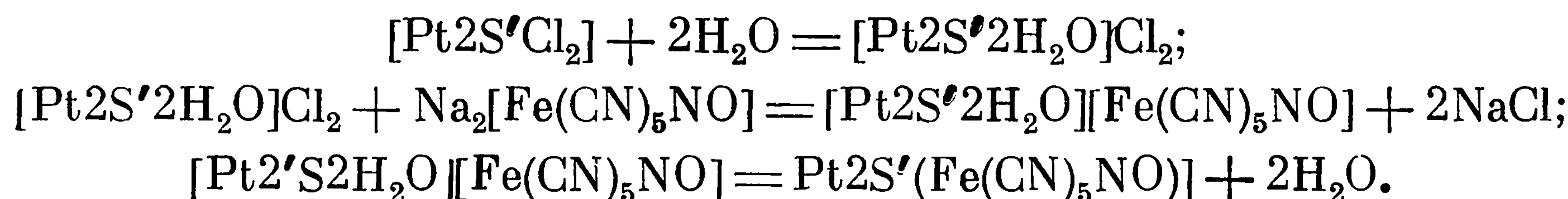
а) $[Pt2(CH_3)_2S(Fe(CN)_5NO)]$. Это соединение легко может быть получено прибавлением $Na_2[Fe(CN)_5NO]$ к горячему водному раствору хлорида $[Pt2(CH_3)_2SCl_2]$, причем образуется микрокристаллический осадок розовато-желтого цвета.

Осадок этот отфильтровывался, промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество нерастворимо в обычных растворителях, крепкие кислоты на холоду на него не действуют, при продолжительном нагревании постепенно разлагают. При нагревании этого соединения в сухом виде оно разлагается, не плавясь. Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0.0758 г вещества дали 0.0391 г $Pt+Fe_2O_3$, 0.0276 г Pt и 0.0115 г Fe_2O_3

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2(CH_3)_2S(Fe(CN)_5)NO]$, %
$Pt+Fe_2O_3$ . . .	51.58	51.36
Pt	36.41	36.45
Fe	10.61	10.44

Реакция образования этого соединения, по всей вероятности, может быть выражена следующими уравнениями:



$$[Pt2S'Cl_2]+2H_2O=[Pt2S'2H_2O]Cl_2;$$
$$[Pt2S'2H_2O]Cl_2+Na_2[Fe(CN)_5NO]=[Pt2S'2H_2O][Fe(CN)_5NO]+2NaCl;$$
$$[Pt2'S2H_2O][Fe(CN)_5NO]=Pt2S'(Fe(CN)_5NO)]+2H_2O.$$

б) $[PtC_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5(Fe(CN)_5NO)]$. Для получения этого соединения горячий водный раствор хлорида $[PtS''Cl_2]$ осаждался нитропруссидным натрием. Осадок отфильтровывался, промывался и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество окрашено в розовато-желтый цвет и в обычных растворителях нерастворимо.

Анализ его дал следующие результаты:

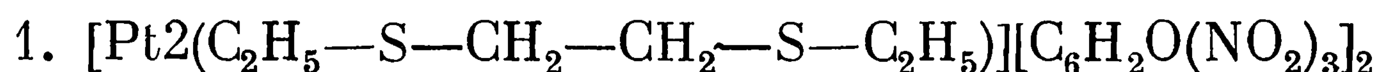
0.0638 г вещества дали 0.0311 г $Pt+Fe_2O_3$ и 0.0221 г Pt

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt(C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)][Fe(CN)_5NO]$, %
$Pt+Fe_2O_3$ . . .	48.74	48.96
Pt	34.63	34.75
Fe	9.98	9.95

Таким образом, выяснилось, что и в случае солей нитропруссидной кислоты растворимость соединений насыщенного в координационном отношении типа $[Pt2S''][Fe(CN)_5NO]$ гораздо более значительна, чем ненасыщенного $[PtS''Fe(CN)_5NO)]$; что вообще растворимость солей этой комплексной кислоты, как и следовало ожидать, значительно меньше, чем у соответствующих солей простых кислот, вследствие чего и представилась возможность изолировать в отдельных случаях отвечающие ей соединения высшего типа. Опыт показал далее, что нитропруссидным натрием можно воспользоваться и для осаждения соответствующих высших производных селенидов. Так, если к водному, предварительно профильтрованному и охлажденному раствору, содержащему соединение $[Pt2(C_2H_5—Se—(CH_2)_3—Se—C_2H_5)]Cl_2$, прибавить кристаллик соли $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, то раствор немедленно мутнеет, и по прошествии некоторого времени на стенках пробирки осаждаются кристаллы красновато-коричневого цвета соответствующей нитропруссидной соли.

Интересно отметить тот факт, что ни красная, ни желтая соль Гмелина не осаждают из растворов соединений типа $[Pt2S'']Cl_2$ соответствующих им солей.

II. Соли пикриновой кислоты



1. $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$

Если к охлажденному и профильтрованному водному раствору соединения $[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2$ прибавить раствора пикрата натрия, то немедленно же начинается выделение обильного осадка. После оседания осадок отсасывался, тщательно промывался водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Полученный таким образом препарат интенсивно желтого цвета. В воде на холоду практически нерастворим (вода лишь окрашивается в слабо-желтый цвет), при кипячении наблюдается очень незначительное растворение. Метиловый спирт при взбалтывании с этим веществом окрашивается в желтоватый цвет, но сколько-нибудь заметного растворения не наблюдается; в хлороформе и эфире оно совершенно нерастворимо. Крепкая серная кислота на холоду почти не растворяет его, при слабом нагревании несколько растворяет, а при сильном нагревании разлагает его со вспышкой. Крепкая азотная и соляная кислоты на холоду заметно не действуют, но при нагревании его разлагают. Разбавленные кислоты при нагревании несколько его растворяют. При нагревании в сухом виде соединение это разлагается со вспышкой.

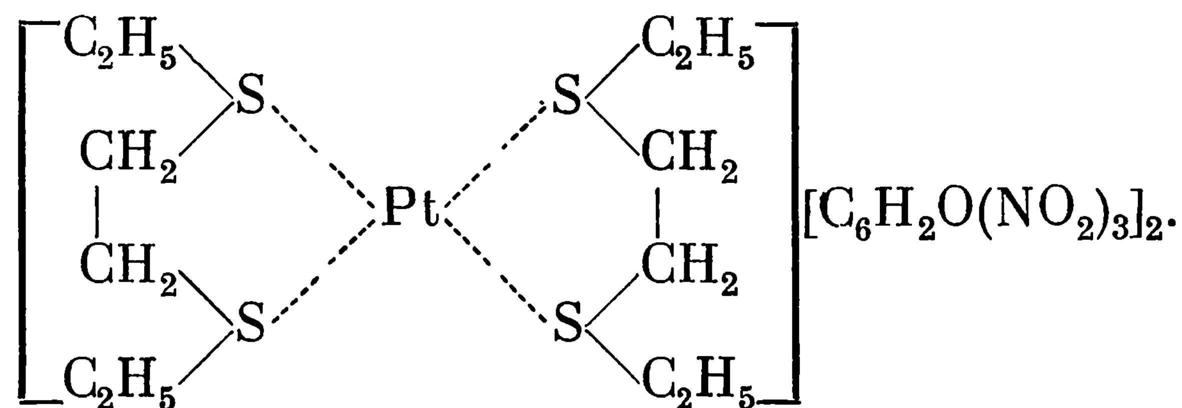
Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0.1000 г вещества дали 0.0207 г Pt
0.1180 г » » 8.70 $см^3$ N_2 (при 15° и 770.5 мм)

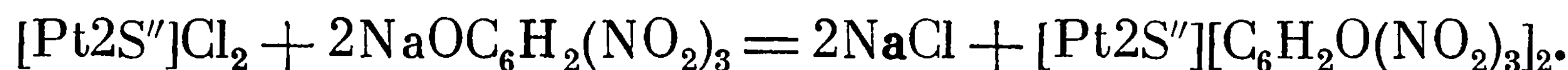
	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2(C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$, %
Pt	20.70	20.45
N	8.72	8.80

От определения молекулярной электропроводности этого соединения пришлось отказаться ввиду его очень плохой растворимости (не удалось даже приготовить водного раствора 1 : 2000 л, несмотря на то что оно лучше всего растворимо в воде).

Результаты анализов, а также тот факт, что растворы, содержащие соединение $[Pt(C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5)Cl_2]$, совсем не осаждаются пикратом натрия, позволяют нам приписать полученному соединению следующую формулу строения:



Реакция образования этого соединения может быть выражена следующим уравнением:



$$[Pt2S'']Cl_2 + 2NaOC_6H_2(NO_2)_3 = 2NaCl + [Pt2S''][C_6H_2O(NO_2)_3]_2.$$

Дальнейшие опыты показали, что все вообще водные растворы, содержащие соединения типа $[Pt2S'']X_2$, где S'' обозначает дисульфиды, содержащие серу как в положении 1,2, так и в положении 1,3, осаждают при прибавлении к ним раствора пикрата натрия соответствующие труднорастворимые соли пикриновой кислоты состава $[Pt2S''][C_6H_2O(NO_2)_3]$, напротив, растворы соединений типа $[PtS''X_2]$ с пикратом натрия заметно не реагируют.

2. $[Pt4(CH_3)_2S][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$

Для получения этой соли к профильтрованному и охлажденному водному раствору соединения $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2$ прибавлялся раствор пикрата натрия. Выделившийся обильный желтый осадок после оседания отсасывался, промывался тщательно водой, спиртом и эфиром и сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество ярко-желтого цвета, в воде на холоду почти нерастворимое; при нагревании несколько растворяется. При охлаждении горячего раствора (скорее — при трении стеклянной палочкой о стенки пробирки) вновь выделяются мелкие желтые чешуйки. В присутствии избытка пикрата натрия соединение это в воде практически совершенно нерастворимо. Метиловый спирт на холоду при взбалтывании с веществом окрашивается в желтый цвет, не растворяя его заметным образом; при нагревании растворимость его несколько больше. В хлороформе и эфире вещество это нерастворимо; крепкими кислотами при нагревании разлагается. Если это соединение нагреть в сухом виде, то оно разлагается со вспышкой, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

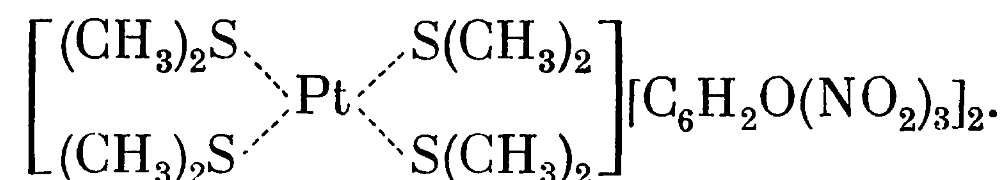
0.0945 г вещества дали 0.0205 г Pt
0.1045 г » » 8.2 см^3 N_2 (при 17° и 760 мм)

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt4(CH_3)_2S][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$, %
Pt	21.69	21.65
N	9.11	9.32

Определение молекулярной электропроводности этого соединения в водном растворе при 25° дало следующие величины:

v	μ
2000	185.8
4000	219.6

Таким образом, и результаты анализов и изучение электропроводности приводят к следующей формуле строения:



Если вместо метилсульфида взять этилсульфид, то и в этом случае из водного раствора соединения $[Pt4S'']Cl_2$ пикрат натрия осаждает соответствующую соль пикриновой кислоты (присутствие метилового спирта мешает осаждению). Растворы же, содержащие соединения мономерного типа $[Pt2S'X_2]$, и в этом случае пикратом натрия не осаждаются.

Таким образом, пикриновая кислота является реагентом на ионы $[Pt2S'']^{++}$ и $[Pt4S']^{++}$ и поэтому, как уже упомянуто в теоретической части, очень пригодна для установления структуры комплексных соединений платины с органическими сульфидами. Комплексные соединения с димерной структурой $[Pt2S'']PtX_4$ дают при взбалтывании с раствором пикрата натрия характерные интенсивно-желтого цвета производные пикриновой кислоты. Иногда для ускорения реакции требуется нагревание.

Интересно и практически важно, что пикриновая кислота дает характерные, труднорастворимые соли со многими комплексными основаниями, комплексные катионы которых представляются насыщенными в координационном отношении и относятся к типам [Me6A] и [Me4A]. Так, например, нами были получены, но ближе не исследованы следующие соединения:

1) $[Pt2(C_2H_5—Se—(CH_2)_3—Se—C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ — путем осаждения водного раствора, содержащего соответствующее соединение хлорида, пикратом натрия, в виде ярко-желтого, труднорастворимого осадка (под микроскопом чечевицеобразные кристаллы);

2) $[Pd2(C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5)][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ — осаждением водного раствора хлорида пикратом натрия (желтый микрокристаллический осадок);

3) $[Pt4NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ [16] — осаждением раствора хлорида I основания Рейзе пикратом натрия (красивые желтые иглы);

4) $[Rh6NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$ — осаждением водного раствора соответствующего хлорида (золотисто-желтые иглы);

5) $[Rh5NH_3Cl][C_6H_2O(NO_2)_3]_2$ — как в предыдущем случае (желтые иглы);

6) $[Rh2NH_3. D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]$, где D_2H_2 обозначают два остатка диметилглиоксима (желтые иглы); такое же соединение было получено и для соответствующего иона, содержащего метилэтилглиоксим; [17]

---

[16] Это соединение, о котором уже упоминает Клеве, недавно проанализировано в нашей лаборатории П. Я. Теару; анализ подтвердил вышеприведенную формулу.

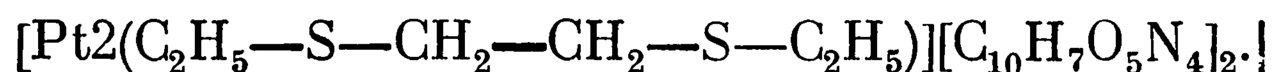
[17] Согласно анализу, произведенному в нашей лаборатории В. В. Лебединским, это соединение имеет состав $[Rh2NH_3D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]+H_2O$.

7) $[Co6NH_3][C_6H_2O(NO_2)_3]_3$ — осаждением раствора лутеосоли (желтые иглы);

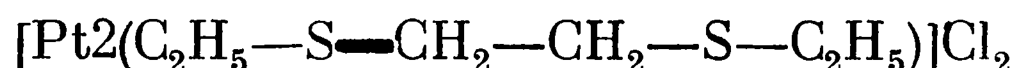
8) $[Co2NH_3D_2H_2][C_6H_2O(NO_2)_3]$ — осаждением раствора соответствующего хлорида (оранжево-желтый осадок); раствор, содержащий соединение $[CoD_2H_2NH_3Cl]$, пикратом не осаждается.

III. Соединение пикролоновой кислоты

Пикролоновая кислота также позволила нам подтвердить существование соединений высшего типа среди платиновосульфидных соединений, хотя до сих пор в совершенно чистом состоянии удалось выделить только один пикролонат, именно отвечающий основанию $[Pt2S''](OH)_2$, где S''=диэтилэтилендисульфид,



Для получения этой соли водный раствор соединения



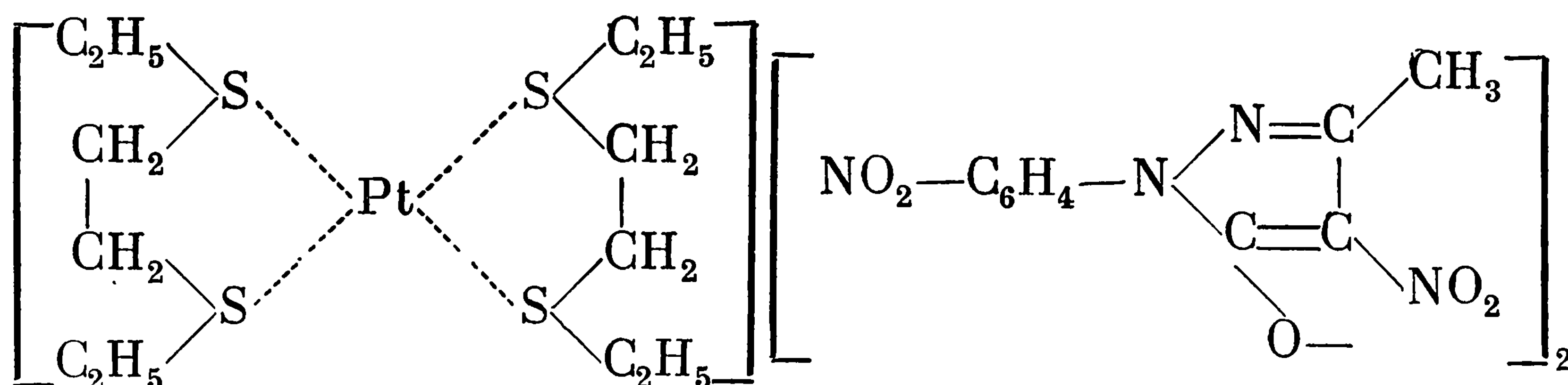
осаждался раствором пикролоновокислого натрия, немедленно наступило помутнение раствора, и по истечении некоторого времени выпал осадок в виде красивых оранжевых игл. Отфильтрованный, тщательно промытый водой, спиртом и эфиром осадок сушился над серной кислотой. Полученное таким образом вещество в воде на холоду практически нерастворимо, при кипячении немного растворяется с желтым цветом. Таким же образом оно относится и к метиловому спирту. В хлороформе и эфире не растворяется; при нагревании с крепкими кислотами оно разлагается. При нагревании в сухом виде оно разлагается со вспышкой, не плавясь.

Анализ высушенного над серной кислотой препарата дал следующие результаты:

0.0537 г вещества дали 0.0102 г Pt
0.0812 г » » 7.9 см^3 N_2 (при 18° и 755 мм)

	Найдено, %	Вычислено для $[Pt2(C_2H_5-S-(CH_2)_2-S-C_2H_5)][C_{10}H_7O_7N_4]_2$, %
Pt	18.99	19.05
N	11.10	10.95

Таким образом, результаты анализов указывают, что мы имеем здесь дело с веществом следующего состава и строения:



Кроме перечисленных выше кислот, растворы соединений [Pt2S'']X_2 осаждаются еще и фосфорновольфрамовой кислотой с образованием объемистых белых аморфных осадков.

В заключение приведем результаты предварительных опытов, показывающих, что целый ряд комплексных кислот с хлоридами [Pt2S'']Cl_2 и [Pd2S'']Cl_2 дают труднорастворимые соединения, ближе нами пока не исследованные.

Реагент		Осадок
Na_2OsCl_6 . . .	[Pt2S'']$OsCl_6$	— нерастворимый, микрокристаллический, желтого цвета; при долгом стоянии чернеет;
	[Pd2S'']$OsCl_6$	— нерастворимый, желтый мелкокристаллический
Na_3RhCl_6 . . .	[Pt2S'']$_3$[$RhCl_6$]$_2$	— труднорастворимый, розовый
K_2PtCl_4	[Pd2S''][$PtCl_4$]	— ? розовоокрашенный
Na_2PdCl_4 . . .	[Pt2S''][$PdCl_4$]	— ? розовоокрашенный

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Химическим путем удалось доказать для комплексных соединений платины с органическими сульфидами существование соединений высшего типа [Pt2S'']X_2 и [Pt4S']X_2, аналогичных солям I основания Рейзе.

2. Был получен, проанализирован и изучен ряд солей оснований [Pt2S'']$(OH)_2$ и [Pt4S']$(OH)_2$ с кислотами $H_2[Fe(CN)_5NO]$, $C_6H_2OH(NO_2)_3$ (пикриновой) и $C_{10}H_8O_5N_4$ (пикролоновой).

3. В растворимых солях пикриновой кислоты был найден реагент, пригодный для определения строения платиновосернистых соединений, содержащих ионы [Pt4S']$^{++}$ и [Pt2S'']$^{++}$.

V. О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДИСУЛЬФИДАМИ И ПОЛИСУЛЬФИДАМИ[18];

(Совместно с С. И. Ильиным)

Один из нас совместно с рядом сотрудников показал, что двухвалентная платина способна давать комплексные соединения не только с моносульфидами R_2S, образуя обычно две изомерные модификации, но и с дисульфидами общего состава $R—S—(CH_2)_n—S—R$, причем появляются две формулы: мономерная — желтого цвета, растворимая, притом в одной изомерной модификации, общей формулы [PtS''Cl_2], и димерная — розового или красного цвета, нерастворимая, общего строения [Pt2S'']$PtCl_4$,

[18] Исследование это было произведено в 1912/13 учебном году; оно является незаконченным и не нашло дальнейшего развития, вероятно, вследствие наступившей европейской войны. Статья составлена по черновым записям С. И. Ильина, найденным мною среди бумаг покойного. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

аналогичная по строению так называемой γ-соли Энебуске $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$ или зеленой соли Магнуса $[Pt4NH_3]PtCl_4$. Образующиеся при этом кольчатые соединения бывают различной степени устойчивости, которая находится в связи с числом членов кольца, зависящим от числа метиленовых групп дисульфида (у нас обычно $n=1\div3$). Продолжая эти исследования в различных направлениях, мы обратились к дисульфидам с более сложным углеродным скелетом, потом к полисульфидам, содержащим в своей частице более двух атомов серы, и, наконец, к дисульфидам непредельным. Для нас было интересно проследить появление двух форм, упомянутых выше, и для этих рядов сульфидов и изучить свойства комплексных соединений, содержащих в своей молекуле непредельные органические радикалы. Наши ожидания в этом направлении оправдались, как видно будет из дальнейшего.

Соединения диэтилдитио-β-диметилтриметиленгликолевого эфира $(CH_3)_2C(CH_2SC_2H_5)_2$

Для получения этого соединения был взят дисульфид, полученный нами из соответствующего дибромида пентагликоля, в количестве 0.5 г на 1 г хлороплатинита калия в водной среде. После трехчасового взбалтывания окрашенный раствор совершенно обесцветился и запах дисульфида совершенно исчез; образовался плотный осадок розового цвета. Осадок был тщательно промыт водой, спиртом и эфиром и высушен; по внешнему виду представляет собой розовый порошок, не обнаруживающий под микроскопом сколько-нибудь заметным образом кристаллического состояния.

Анализ осадка дал следующие результаты:

0.1121 г вещества дали 0.0479 г Pt
0.1245 г » » 0.0534 г Pt

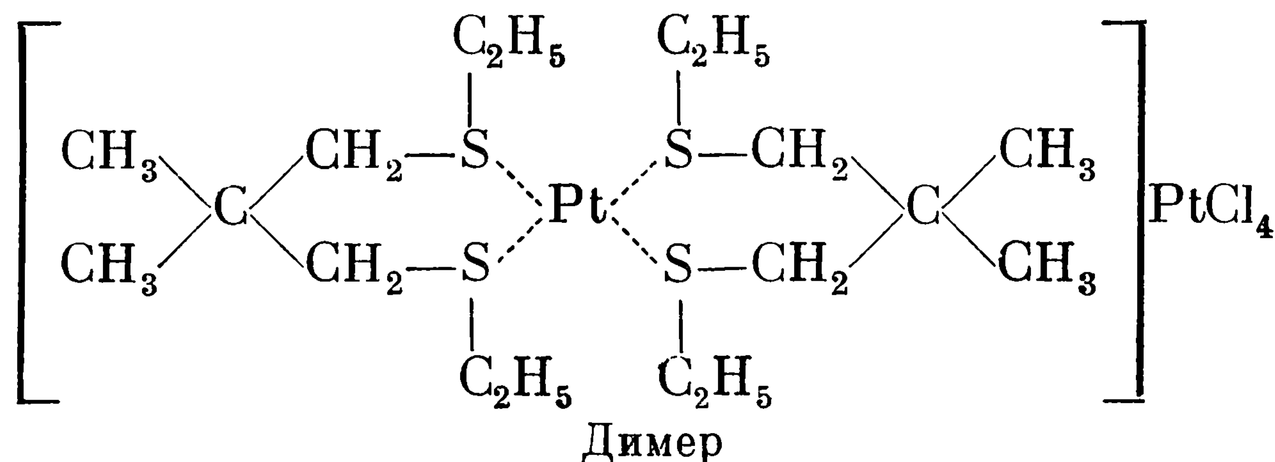
Найдено, %: Pt 42.72; 42.89
$C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 42.62

Розовое соединение реагирует с солью I основания Рейзе при нагревании, образуя зеленую соль Магнуса. Оно нерастворимо в обычных растворителях. При нагревании этого соединения в сухом виде оно при 114—116° претерпевает обычную для этого класса соединений перегруппировку, переходя в желтую модификацию. Последняя получается также при нагревании розового соединения с водой до 70—80°.

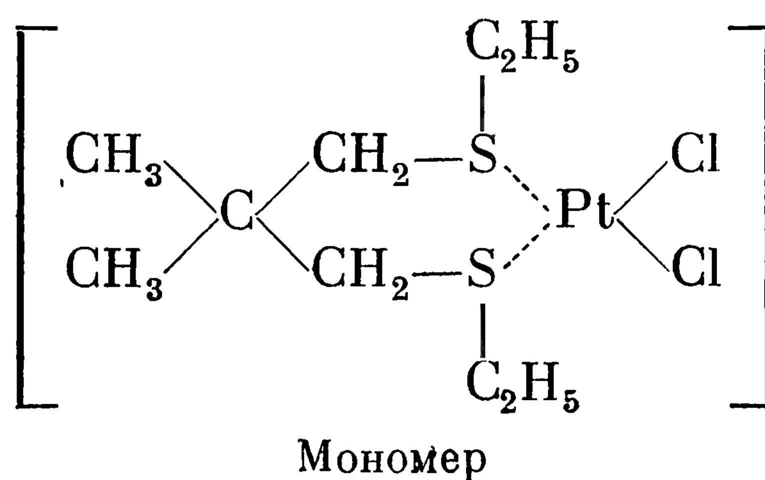
Желтая модификация плавится при 218—219°, а при 220° и выше начинает буреть и разлагаться; не реагирует с солью I основания Рейзе. Растворяется в спирту. Перекристаллизованное из горячего спирта желтое соединение было подвергнуто анализу:

0.1322 г вещества дали 0.0561 г Pt
Найдено, %: Pt 42.41
$C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 42.62

Следовательно, и здесь мы имеем две формы: одну мономерную — желтого цвета, и другую димерную — розового цвета, несмотря на сложность частицы. Строение их выражается следующими структурными формулами:



Димер



Мономер

Соединение этилтиоэфира пентаэритрита $C(CH_2SC_2H_5)_4$

Взаимодействие между тетрасульфидом $C(CH_2SC_2H_5)_4$ и хлороплатинитом калия нами прослежено в двух направлениях, при различных температурных условиях: на холоду, т. е. при обыкновенной комнатной температуре (А), и при нагревании (Б), причем результаты получились совершенно различные.

А. При обыкновенной температуре. Исходя из предположения, что к тетрасульфидам могут вообще присоединиться либо одна, либо две молекулы хлороплатинита калия, мы провели реакцию взаимодействия в данном случае в трех направлениях, при различных относительных количествах тетрасульфида и хлороплатинита:

I. 0.4 г тетрасульфида на 1 г K_2PtCl_4, т. е. 1 мол. S'''' на 2 мол. $PtCl_2$
II. 0.4 г » 0.5 г K_2PtCl_4, т. е. 1 мол. S'''' на 1 мол. $PtCl_2$
III. 0.8 г » 0.5 г K_2PtCl_4, т. е. 2 мол. S'''' на 1 мол. $PtCl_2$

Во всех трех случаях при встряхивании без нагревания вначале образуется беловато-серый хлопьевидный осадок, обычно через 15—20 мин принимающий желтую окраску и через $1^1/_2$—2 ч переходящий в крупинки желтого цвета; далее осадок постепенно собирается в твердые комки, прилипающие к стенкам сосуда. Лучше всего реакция протекает в условиях I случая, т. е. когда на 2 мол. K_2PtCl_4 приходится 1 мол. S'''', в том смысле, что получается наиболее чистый продукт, ближе всего подходящий по содержанию платины к определенному соединению из одной молекулы S'''' и 1 молекулы $PtCl_2$. Опыты II и III указывают, что чем боль-

шее количество тетрасульфида присутствует при реакции, тем больше становится содержание платины в получающемся соединении, т. е. реакция начинает видимо направляться в сторону образования соединения из одной молекулы S'''' и двух молекул $PtCl_2$.

I случай (1 мол. S'''' на 2 мол. K_2PtCl_4). После трехчасового встряхивания 4%-ного водного раствора K_2PtCl_4 с тетрасульфидом, когда раствор принял розовую окраску (первоначально вишневого цвета) и дальше не обесцвечивался, был получен плотный осадок, быстро садящийся на дно сосуда; запах сульфида совершенно исчез. При дальнейшем встряхивании в течение последующих 2—3 ч осадок собирался в комки, но розовая окраска раствора нисколько не изменялась. Полученный осадок был тщательно промыт водой, спиртом и эфиром и высушен. В таком виде он представляет собой мелкий порошок бледно-желтого цвета, по-видимому, аморфный. Выход около 60%.

Анализ дал следующий результат:

0.1284 г вещества дали 0.0445 г Pt
0.1233 г » » 0.0426 г Pt
Найдено, %: Pt 34.66; 34.55
$C(CH_2SC_2H_5)_4PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 33.75;

II случай (1 мол. S'''' на 1 мол. K_2PtCl_4). После 3-часового встряхивания раствор принял слабо-розовую окраску, не изменявшуюся при дальнейшем встряхивании в течение следующих 3 ч; запах сульфида был еле заметен. Полученный осадок промыт водой, спиртом и эфиром и высушен; окраска его такая же, как в предыдущем случае. Выход 70%.

Анализ дал:

0.1450 г вещества дали 0.0504 г Pt
Найдено, %: Pt 34.75
$C(CHSC_2H_5)_4PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 33.75

III случай (2 мол. S'''' на 1 мол. K_2PtCl_4). После 8-часового встряхивания окраска осталась слабо-розовой; запах сульфида явственный. Тщательно промытый обычным образом и высушенный осадок обладал более яркой желтой окраской, чем осадки первых двух случаев. Выход 70%.

Анализ дал следующее:

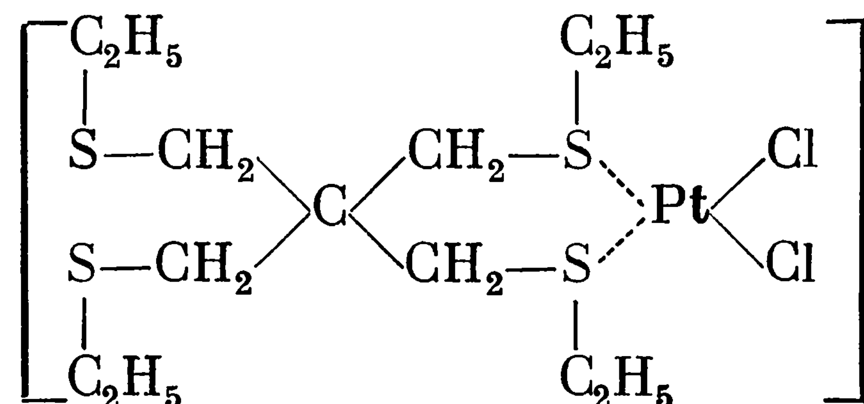
0.1346 г вещества дали 0.0473 г Pt
Найдено, %: Pt 35.14

Содержание платины стало еще больше по сравнению с I и II случаем, на 1.4% больше против теории.

Все эти опыты показывают, что при соотношении 2 мол. $PtCl_2$ на 1 мол. S'''' получается вещество, подходящее к эмпирической формуле $C(CH_2SC_2H_5)_4PtCl_2$, с очень малой примесью другого соединения; чем больше становится избыток сульфида, тем больше становится количество примеси, так что начинает изменяться окраска осадков. Так как вещества эти ни в чем не растворимы, то не удалось их перекристаллизовать и очистить. При нагревании до 190° вещество начинает темнеть и при 235°

буреет, чернеет и разлагается без предварительного плавления. С хлоридом I основания Рейзе это вещество нисколько не реагирует.

На основании всего вышесказанного мы можем предположительно приписать этому веществу следующую наиболее вероятную структурную формулу:



Б. При нагревании. Для реакции было взято 0.8 г тетрасульфида и 2 г K_2PtCl_4 в отношении 1 мол. S'''' на 2 мол. $PtCl_2$. Смесь их нагревалась на водяной бане в течение 2 ч, после чего раствор стал почти бесцветным. В результате получен желтый осадок, который был тщательно отмыт от KCl и сульфида.

При обработке осадка хлороформом оказалось, что он состоит из двух различных веществ: одно — растворимое в хлороформе, чистого ярко-желтого цвета, и другое — нерастворимое в хлороформе, бледно-желтого цвета.

Свойства бледно-желтого нерастворимого вещества совпадают с таковыми тех осадков, которые получены в предыдущем опыте на холоду во всех трех случаях. С солью I основания Рейзе не реагирует.

Анализ дал следующее:

0.1560 г вещества дали 0.0544 г Pt
Найдено, %: Pt 34.12
$C(CH_2SC_2H_5)_4PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 33.75

Следовательно, второе, нерастворимое вещество соответствует соединению из 1 мол. тетрасульфида и 1 мол. $PtCl_2$.

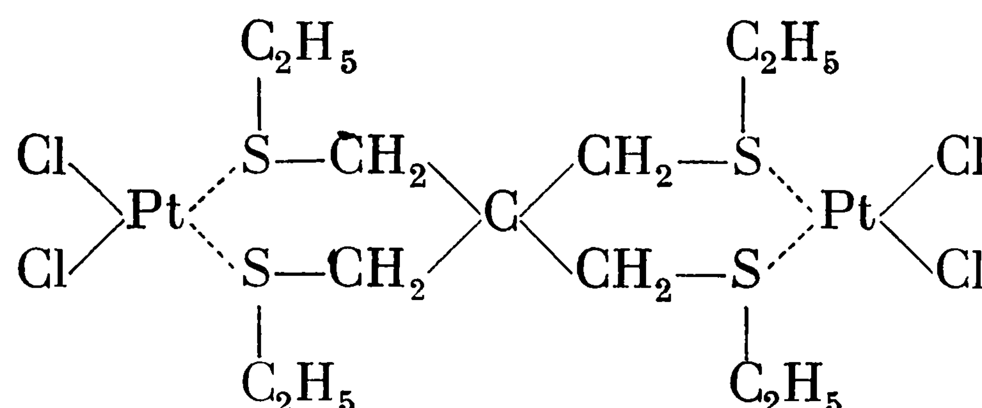
Ярко-желтое растворимое вещество получается в гораздо большем количестве, чем нерастворимое; хорошо растворяется в хлороформе, из которого легко перекристаллизовывается. В чистом состоянии оно представляет собою мелкий порошок ярко-желтого цвета; под микроскопом — комки, крупинки и неясные образования, напоминающие обломки кристаллов.

Анализ дал следующие результаты:

0.1453 г вещества дали 0.0665 г Pt
0.1220 г » » 0.0567 г Pt
Найдено, %: Pt 46.11; 46.01
$C(CH_2SC_2H_5)_4 2PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 46.26

Анализ показывает, что растворимое вещество представляет собою соединение из 1 мол. тетрасульфида и 2 мол. $PtCl_2$. Плавится под водой при кипячении, следовательно, температура плавления ниже 100°, хотя

она еще специально не была определена. С солью I основания Рейзе оно не реагирует. Все это указывает, что мы имеем здесь дело с растворимой желтой мономерной формой следующего строения:



Розовой димерной модификации при этих условиях не удалось получить.

Таким образом, сложность частицы тетрасульфида сказывается, во-первых, в том, что взаимодействие с K_2PtCl_4 при обыкновенной температуре и даже при нагревании требует для своего окончания от 2 до 3 ч времени, и, во-вторых, что реакция при обыкновенной температуре останавливается на полпути, причем два атома серы присоединяют одну молекулу $PtCl_2$, а другие два атома серы присоединяют вторую молекулу $PtCl_2$ при нагревании до 80°, причем и здесь реакция идет не до конца. Вероятно, для каждой определенной температуры существует определенное равновесие, зависящее еще от относительных количеств тетрасульфида и хлороплатинита. При низких температурах и при избытке хлороплатинита образуется преимущественно соединение $[S''''PtCl_2]$, а при высокой температуре (до 100°) при избытке тетрасульфида — преимущественно $[S''''2PtCl_2]$. Может быть, димерная форма получится при температурах выше 100° и при большом избытке тетрасульфида.

Соединения ацетиленгликольэтилтиоэфира $C_2H_5SCH{=}CHSC_2H_5$

При взбалтывании соответствующих молекулярных количеств непредельного дисульфида $C_2H_5{-}S{-}CH{=}CH{-}S{-}C_2H_5$ и хлороплатинита калия в обычных условиях очень быстро (в течение 5 мин) образуется сперва розовый осадок, который в дальнейшем легко переходит в желтую модификацию. Чтобы получить чистый розовый димер, необходимо быстро отфильтровать образовавшийся розовый осадок, иначе получается все бóльшая и бóльшая примесь желтого мономера. Розовый осадок реагирует с солью I основания Рейзе с образованием зеленой соли Магнуса, и, следовательно, представляет собою димер $[Pt2C_2H_5SCH{=}CHSC_2H_5]PtCl_4$; желтое вещество не реагирует с солью I основания Рейзе и по условиям образования представляет собою мономерную форму $[Pt(C_2H_5SCH{=}CHSC_2H_5)Cl_2]$. Эти модификации и их соотношения подробнее не изучены.[19]

---

[19] На этом записи обрываются, и, к сожалению, не найдено никаких аналитических данных. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

Этот опыт является чрезвычайно интересным и показательным в том отношении, что указывает на сильно развитую способность непредельных дисульфидов к образованию комплексов; действительно, при $C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5$ реакция заканчивается в течение 1 ч, а у аналогичного непредельного дисульфида — в течение нескольких минут. Подвижность атомов серы и склонность к внутримолекулярным перегруппировкам у непредельных дисульфидов выражена тоже гораздо ярче; так, при $C_2H_5SCH_2CH_2SC_2H_5$ желтый мономер образуется из розового димера при кипячении с водой, а при аналогичном непредельном $C_2H_5SCH=$ $=CHSC_2H_5$ переход совершается в тех же условиях, без всякого нагревания, на холоду, притом несравненно быстрее.

В заключение приведем те общие выводы, к которым мы пришли в настоящем исследовании.

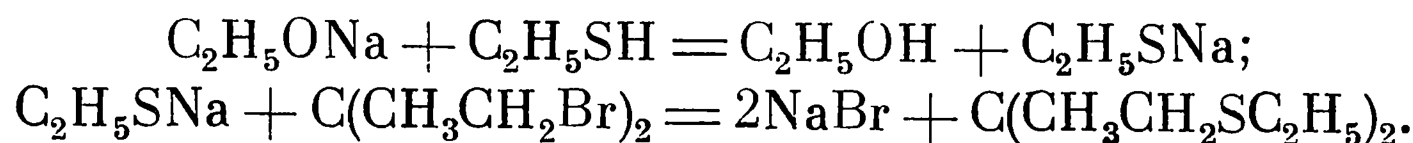
1. Дисульфид с четвертичным углеродным атомом в частице $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2SC_2H_5)_2$ дает с K_2PtCl_4 две обычные модификации, димерную розовую и мономерную желтую, как и дисульфиды с нормальной цепью состава $RS(CH_2)_nSR$.

2. Тетрасульфид $C(CH_2SC_2H_5)_4$ реагирует с K_2PtCl_4 различным образом в зависимости от температуры и от относительных количеств взаимодействующих компонентов. При низкой температуре и избытке K_2PtCl_4 образуется преимущественно соединение, наполовину координационно насыщенное, состава $[S''''PtCl_2]$; при нагревании и избытке сульфида — преимущественно мономерная, насыщенная форма $[S''''2PtCl_2]$. Реакция протекает очень медленно вследствие сложности частицы сульфида.

3. Непредельный дисульфид $C_2H_5SCH=CHSC_2H_5$ с K_2PtCl_4 образует обе обычные модификации; реакция протекает чрезвычайно быстро и внутримолекулярная перегруппировка происходит очень легко в сравнении с аналогичным предельным дисульфидом, что является характерным следствием присутствия этиленной связи в частице дисульфида.

Заканчивая статью, считаем нелишним дать вкратце сведения о получении и свойствах упомянутых выше ди- и тетрасульфидов.

1. $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C(CH_2SC_2H_5)_2$. Исходные вещества взяты в теоретических количествах, согласно следующим уравнениям:



$$C_2H_5ONa + C_2H_5SH = C_2H_5OH + C_2H_5SNa;$$
$$C_2H_5SNa + C(CH_3CH_2Br)_2 = 2NaBr + C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2.$$

На 10 г дибромида пентагликоля — 1.5 г Na, 5.5 г C_2H_5SH и 50 см^3 абсолютного спирта. Все это помещалось в 2 запаянных трубках и нагревалось в печке сперва при 100° в течение 1 ч, потом при 150° — в течение 2 ч. При вскрытии не наблюдалось заметного давления. По прибавлении воды всплывшее желтое масло извлекалось эфиром и сушилось над плав-

леным поташем. По удалении эфира и двукратной перегонке получено 4 г бесцветной фракции 175—176° при 35 мм. Выход 44%.

Анализ на S по Кариусу дал следующее:

0.1816 г вещества дали 0.4389 г $BaSO_4$, или 0.0603 г S
0.1918 г » » 0.4778 г $BaSO_4$, » 0.0656 г S
Найдено, %: S 33.30; 33.02
$C(CH_3CH_2SC_2H_5)_2$. Вычислено, %: S 33.35

Определение удельного веса при 16.5°:

$$d_{16.5} = 0.9411$$

Параллельно дисульфид получен в колбе с обратным холодильником, при нагревании на водяной бане в течение 3 ч. Получен тот же дисульфид, т. кип. 140—142° при 25 мм. Выход около 50%. Был немного более загрязнен и требовал трехкратной перегонки для своей очистки.

2. Тетрасульфид $C(CH_2SC_2H_5)_4$. Исходные вещества брались по расчету согласно аналогичным уравнениям, что и в предыдущем случае, и нагревались в трубках: в течение 1 ч — до 100°, 2 ч — до 150°. Получена фракция с т. кип. 216—218° при 14 мм. Выход 40%. Жидкость бледно-желтого цвета (даже после трехкратной перегонки).

Анализ на S по Кариусу:

0.1581 г вещества дали 0.4736 г $BaSO_4$, или 0.0651 г S
0.1749 г » » 0.5213 г $BaSO_4$, » 0.0716 г S
Найдено, %: S 41.19; 40.94
$C(CH_2SC_2H_5)_4$. Вычислено, %: S 41.04

Полученный параллельно в колбе с обратным холодильником на кипящей водяной бане тетрасульфид был тоже немного загрязнен (желто-красного цвета). После 4-кратной перегонки получена бледно-желтая жидкость, т. кип. 190—192° при 5 мм. Выход 30%. Удельный вес за недостатком материала не определен. Необходимый тетрабромид пентаэритрита получен согласно статье в J. prakt. Chem., 1896, **54**, 98.

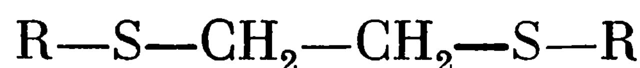
VI. О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ С ЧЕТЫРЕХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНОЙ [20]

(Совместно с И. Беневоленским)

Бломстранд и его ученики, впервые изучившие подробно комплексные соединения платины с органическими тиоэфирами, описывают два ряда соединений: $PtX_2 \cdot 2R_2S$ и $PtX_4 \cdot 2R_2S$. Из них первый соответствует двухвалентной платине, а второй, отдельные представители которого были получены из таковых первого ряда действием соответствующих галои-

[20] Эта статья мною переведена с немецкой (Z. anorg. Chem., 1913, 82, 420) и отчасти дополнена по записям И. Беневоленского и по записям Д. Френкель. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

дов, — четырехвалентной платине. Но странным является то обстоятельство, что до сих пор характерные явления изомерии установлены только для производных двухвалентной платины, но не для соединений ряда $PtCl_4 \cdot 2R_2S$. В надежде и в этом, последнем, случае встретить какую-нибудь изомерию мы попытались получить соединения четырехвалентной платины с органическими сульфидами каким-нибудь другим путем, а именно взаимодействием тиоэфиров с хлороплатинатами Me_2PtCl_6, в частности со свободной платинохлористоводородной кислотой H_2PtCl_6. При этом мы руководствовались здесь аналогией с отношением хлороплатинитов к некоторым определенным сульфидам, а именно: один из нас, отчасти совместно с В. Субботиным, как упомянуто выше в статье I [21], показал, что при действии диметилсульфида и дисульфидов строения



$$R—S—CH_2—CH_2—S—R$$

на K_2PtCl_4 регулярно получаются нерастворимые соединения красного цвета, которые в своей структуре показывают полную аналогию с зеленой солью Магнуса



$$[Pt4NH_3]PtCl_4 \quad [Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4.$$

Можно было предположить, что и при действии определенных сульфидов на хлороплатиновую кислоту и ее соли образуется по одной новой, изомерной, или, правильнее говоря, димерной форме предполагаемого строения $[Pt4R_2SCl_2]PtCl_6$.

Наше предположение подтвердилось в том смысле, что мы действительно получили соединения, содержащие по два комплексных иона. Но ни их строение, ни их состав не соответствовали вышеприведенной схематической формуле, а реакция образования их оказалась не столь простой, как это можно было принять на основании аналогий.

Если метилсульфид (2 мол.) встряхивать с 5%-ным водным раствором хлороплатиновой кислоты (1 мол.), то вскоре образуется обильный неясно кристаллический осадок бледно-красного цвета. Вещество, отфильтрованное от жидкости, промытое последовательно водой, спиртом и хлороформом и высушенное над серной кислотой, при анализе дало следующие результаты:

0.1511 г вещества дали 0.0689 г Pt
0.2108 г » » 0.2329 г $BaSO_4$
0.2554 г » » 0.2550 г AgCl

	Найдено, %	Вычислено для $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_3$, %
Pt	45.60	45.84
S	15.17	15.07
Cl	24.80	24.99

Таким образом, результаты анализа соответствуют эмпирической формуле $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_3$. Соединение это нерастворимо в обычных органи-

[21] См. с. 359 наст. изд. — *Прим. ред.*

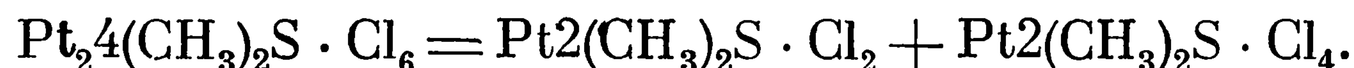
ческих растворителях и в воде. Оно очень устойчиво по отношению к реактивам и главным образом к кислотам.

При нагревании до 110—115° вещество сначала делается темно-красным, после чего вдруг происходит изменение цвета в желтый. При этом получается смесь двух однородных веществ, которые легко могут быть разделены перекристаллизацией из хлороформа. Одно, более трудно растворимое вещество выделяется большею частью в виде довольно больших, прекрасно образованных темно-желтых кристаллов, по-видимому гексагонального вида. Оно не обладает ясно выраженной температурой плавления; около 150° оно начинает темнеть и выше 200° совершенно разлагается. Эти свойства, а также аналитические данные (определение серы) указывают на то, что здесь мы имеем дело с соединением $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_4$, уже описанным Бломстрандом и Энебуске. Для более точного отождествления приготовлена проба из $Pt2(CH_3)_2 \cdot SCl_2$ и хлора. При непосредственном сравнении действительно оказалось, что оба препарата совершенно идентичны.

Что касается другой, легче растворимой в хлороформе составной части нашей смеси, то оказалось, что она представляет собою соединение двухвалентной платины: $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2$, знакомством с которым мы также обязаны Бломстранду и Энебуске. Вещество плавилось при 157°, растворялось в горячей воде и могло быть легко перекристаллизовано из последней. Определение платины дало:

0.1593 г вещества дали 0.0791 г Pt
Найдено, %: Pt 49.66
Вычислено для $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2$, %: Pt 49.98

Если же принять во внимание, что удвоенная молекулярная формула соединения $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_3$ равна сумме обеих формул $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2$ и $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_4$, то естественно реакцию, сопровождаемую изменением цвета, считать за разложение, протекающее по уравнению



$$Pt_24(CH_3)_2S \cdot Cl_6 = Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2 + Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_4.$$

Для выяснения строения димерного соединения мы подействовали на него хлоридом I основания Рейзе. При обыкновенной температуре реакция протекает очень медленно и неполно. Поэтому нагревают сперва слабо и доводят наконец температуру до температуры кипения.

Взаимодействие протекает, по-видимому, совершенно подобным же образом, как при соединении $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_4$, а именно с образованием зеленой соли Магнуса, которая была отождествлена ее реакциями и, главным образом, отношением к $AgNO_3$. Одновременно с солью Магнуса образуется ряд дальнейших продуктов, из которых прежде всего выделяется метилсульфид по своему характерному запаху. Отфильтрованный от соли Магнуса еще горячий водный раствор дал при охлаждении обильную кристаллизацию. Но лучше всего выпарить его досуха и извлечь хлороформом. Легко растворимая в хлороформе составная часть плавилась при 157° и по всем прочим данным оказалась уже упомянутым соединением

$Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_2$. В нерастворимом остатке можно было установить присутствие хлорида Гро $[Pt4NH_3Cl_2]Cl_2$.

На основании всего изложенного мы приписываем соединению, принятому нами за $Pt_24(CH_3)_2S \cdot Cl_6$, координационную формулу $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6$ с двумя комплексными ионами. В катионе платина двухвалентна, в анионе — четырехвалентна. Мы предпочитаем эту формулу другой, тоже возможной $[Pt4(CH_3)_2SCl_2]PtCl_4$, на том основании, что реакция с хлоридом I основания Рейзе, как мы только что видели, протекает очень вяло, что не могло иметь места, если судить по существующим аналогиям с анионом $PtCl_4^{--}$. Другая причина, которая также может быть приведена в пользу этого воззрения, в дальнейшем будет еще обсуждаться.

Положив в основу вышеупомянутую формулу, мы можем выразить разложение соединения $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6$ следующим образом:



$$[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6 = [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + [Pt2(CH_3)_2SCl_4].$$

С точки зрения координационной теории процесс этот можно объяснить таким образом, что два атома хлора у аниона, которые координационно равновалентны двум молекулам метилсульфида у катиона, меняются местами и что одновременно связь всей молекулы так ослабляется, что возникают две новые молекулы.

Не менее ясно можно формулировать взаимодействие соединения $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6$ с хлоридом I основания Рейзе:

1. $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3]PtCl_6 + [Pt4(CH_3)_2S]Cl_2.$
2. $[Pt4NH_3]PtCl_6 + [Pt4NH_3]Cl_2 = [Pt4NH_3Cl_2]Cl_2 + [Pt4NH_3]PtCl_4.$
3. $[Pt4(CH_3)_2S]Cl_2 = [Pt2(CH_3)_2SCl_2] + 2(CH_3)_2S.$

Приблизительно количественно проведенный опыт в самом деле дал результаты, довольно точно согласующиеся с этими уравнениями.[22]

Далее следует отметить еще тот факт, что если исходить из теоретических количеств H_2PtCl_6 и $(CH_3)_2S$, то образуется красноватый осадок, соответствующий эмпирической формуле $Pt2(CH_3)_2S \cdot Cl_3$, причем реакция идет до конца и вещество получается сразу в довольно чистом виде; если же

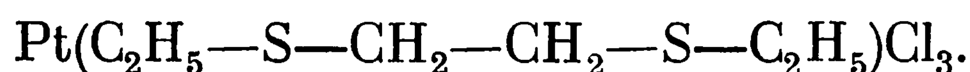
[22] Сам собою возникает вопрос, каким образом происходит частичное восстановление платины при образовании соединения $[Pt4(CH_3)_2S]PtCl_6$ вместо ожидаемого $[Pt4(CH_3)_2SCl_2]PtCl_6$. Не входя в подробное рассмотрение этого вопроса, мы ограничимся только тем, что указываем на вероятное объяснение, которое дается наблюдением, сделанным несколько лет тому назад Ф. Германом (Ber., 1905, 38, 2813; 1906, 39, 3813). Этот исследователь показал, что при действии хлорного золота $AuCl_3$ на органические сульфиды, например на бензилсульфид, последние окисляются до сульфоокисей R_2SO (с образованием R_2SCl_2 в качестве промежуточного продукта), причем одновременно золото переходит в одновалентное состояние. Хотя мы не предприняли попыток к выделению соответственных сульфоокисей, но нам кажется очень вероятным предположение, что и в нашем случае реакция протекает совершенно аналогичным образом, как при изученном Германом переходе от хлорного золота к хлористому.

взять недостаточное количество сульфида, то выпадают осадки, различно окрашенные: светло-желтые, розовые и светло-красные.

Совершенно аналогичным же образом, как диметилсульфид, относится и диэтилэтилендисульфид $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$ к хлороплатиновой кислоте.

Целесообразнее всего провести эту реакцию в присутствии избытка соляной кислоты, чтобы задержать гидролиз кислоты H_2PtCl_6.

Таким образом получают осадок красноватого цвета с оранжевым оттенком, состоящий из ясно выраженных, хотя и микроскопических кристаллов. Получающееся соединение нерастворимо в воде и в других обычных растворителях. Анализ его привел к эмпирической формуле



$$Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_3.$$

0.1244 г вещества дали 0.0537 г Pt
0.1146 г » » 0.0493 г Pt
0.1339 г » » 0.1360 г $BaSO_4$
0.1287 г » » 0.1361 г $BaSO_4$
0.2227 г » » 0.2124 г AgCl
0.1339 г » » 0.1258 г AgCl

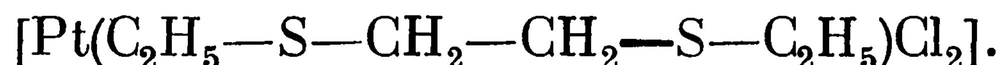
	Найдено, %	Вычислено для $Pt(C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5)Cl_3$, %
Pt	43.16; 43.01	43.20
S	13.96; 14.52	14.20
Cl	23.59; 23.24	23.54

Это соединение не имеет температуры плавления и постепенно разлагается при нагревании до высокой температуры. Его строение



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtCl_6$$

может быть выведено совершенно аналогичным образом, как для соответствующего метильного производного, из того обстоятельства, что оно при нагревании с хлоридом I основания Рейзе дает зеленую соль Магнуса и, кроме того, соединение, уже описанное одним из нас:



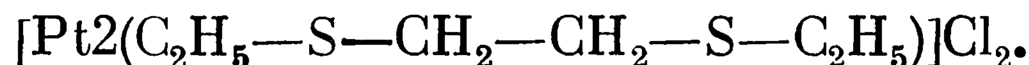
$$[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2].$$

Правильность этой формулы может быть подтверждена еще и следующим образом. Если взять соединение



$$[Pt(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)Cl_2],$$

производное двухвалентной платины, и растворить с избытком дисульфида (около 2 мол.) в воде, то получается раствор сравнительно непостоянного соединения



$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2.$$

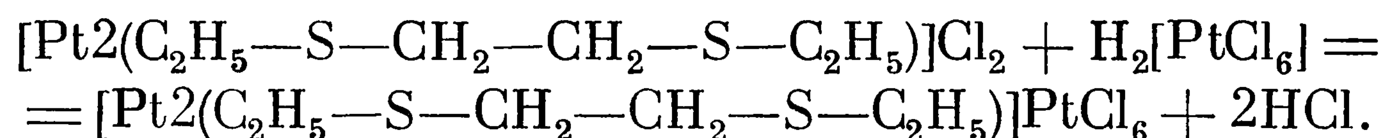
Если на этот раствор подействовать H_2PtCl_6 или Na_2PtCl_6, то тотчас образуется обильный осадок, представляющий все свойства и состав красного соединения:

0.2253 г вещества дали 0.0973 г Pt

Найдено, %: Pt 43.18

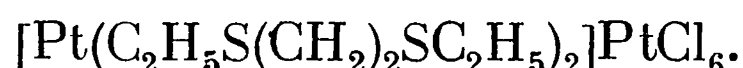
$Pt(C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5)Cl_3$. Вычислено, %: Pt 43.17

Таким образом, красное соединение может быть явно получено и синтетическим путем, и именно согласно следующему уравнению:



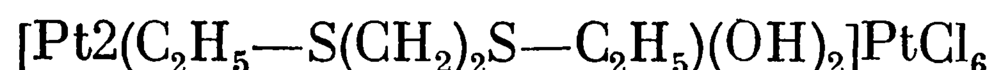
$$[Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]Cl_2 + H_2[PtCl_6] = \\ = [Pt2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]PtCl_6 + 2HCl.$$

Если вместо хлороплатиноводородной кислоты употребить Na_2PtCl_6 и не прибавлять соляной кислоты, то получаются очень бледно окрашенные осадки, которые содержат немного меньше платины, чем требуется для формулы



$$[Pt(C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5)_2]PtCl_6.$$

Так, например, при взаимодействии 1 мол. Na_2PtCl_6 с 1 мол. дисульфида получается I осадок бледно-розового цвета. После отфильтрования осадка фильтрат разбавляют и прибавляют еще дисульфида, получается II осадок; таким же образом получаются и III, IV и т. д. осадки, все сильнее окрашенные, причем содержание платины увеличивается: I — 42.20, II — 42.26, III — 42.60, IV — 42.74%. Видимо, при этом образуются производные платиновых кислот $H_2[PtCl_5(OH)]$, $H_2[PtCl_4(OH)_2]$ и т. д., знакомством с которыми мы обязаны прекрасным исследованиям Миолати и Беллучи. Меньшее содержание платины при этом, может быть, зависит от того, что из гидроксилированных кислот образуются комплексы с четырехвалентными атомами платины, например



$$[Pt2(C_2H_5—S(CH_2)_2S—C_2H_5)(OH)_2]PtCl_6$$

и т. д. При таком предположении, пожалуй, может быть объяснено и то обстоятельство, что бледно-розовые осадки показывают и меньшее содержание серы; например для II осадка найдено, %: S 13.96 вместо 14.22 (вычисленных для $[Pt2S'']PtCl_6$). При нагревании с соляной кислотой все осадки переходят в описанное выше красное соединение, ясно кристаллического строения и нормального состава.

Хлороплатиноводородная кислота с $C_2H_5S(CH_2)_3SC_2H_5$ дает красноватого цвета вещество, нерастворимое в обычных растворителях. С хлоридом I основания Рейзе реагирует при нагревании с образованием зеленой соли Магнуса. По аналогии с тем, что упомянуто выше для производных дисульфида $C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5$, этому веществу следует приписать строение



$$[Pt2(C_2H_5SC_3H_6SC_2H_5)]PtCl_6.$$

Наконец, параллельно с этими исследованиями одним из нас совместно с Д. Френкель было изучено взаимодействие H_2PtBr_6 с $(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$ и $C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5$. Были получены соответствующие соединения $Pt2(CH_3)_2S \cdot Br_3$; $Pt2(C_2H_5)_2S \cdot Br_3$ и $[Pt2(C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5)]PtBr_6$;

все они реагируют с хлоридом I основания Рейзе, образуя зеленую соль Магнуса. Кроме того, соединение $[Pt2S'']PtBr_6$ было получено также синтетическим путем (о котором выше упомянуто) и подвергнуто действию $[Pt4NH_3](NO_3)_2$, в результате чего тоже образовалась зеленая соль Магнуса.

Для соединения $Pt2(C_2H_5)_2S \cdot Br_3$ также установлено, что при нагревании оно распадается на два вещества: одно, легко растворимое в спирте, и другое, не растворяющееся при этом и растворимое только при продолжительном кипячении в спирте. Анализ первоначального исходного соединения дал:

0.1357 г вещества дали 0.0430 г Pt
Найдено, %: Pt 31.70
Вычислено для $Pt2(C_2H_5)_2S \cdot Br_3$, %: Pt 31.58

Далее анализ соединения $Pt2(C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5)PtBr_6$ дал:

0.2506 г вещества дали 0.0832 г Pt
0.1376 г » » 0.0300 г S

	Найдено, %	Вычислено для $Pt(C_2H_5SC_2H_4SC_2H_5)Br_3$, %
Pt . . .	33.20	33.33
S	10.90	10.94

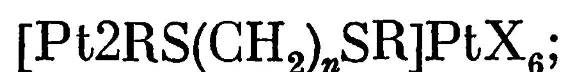
На основании этих данных[23] и ввиду полной аналогии явлений для хлористых и бромистых соединений двухвалентной платины мы можем сделать заключение, что и для четырехвалентной бромистой платины явления изомерии совершенно те же, какие наблюдаются у четырехвалентной хлористой платины.

Итак, мы можем вкратце резюмировать результаты настоящего исследования таким образом.

1. При действии сульфидов состава R_2S на хлоро- и бромоплатиноводородные кислоты и их соли образуется димерная комплексная форма общего строения $[Pt4R_2S]PtX_6$, которая в катионе содержит двухвалентную платину, а в анионе — четырехвалентную.

2. Эта димерная форма при нагревании до известной температуры (определенной для каждого тиоэфира) претерпевает интрамолекулярную перегруппировку, давая начало двум новым соединениям: одно—двухвалентной платины $[Pt(2R_2S)X_2]$, и другое — четырехвалентной платины: $[Pt(2R_2S)X_4]$; при этом два атома хлора у аниона, равноценные в координативном смысле двум молекулам R_2S у катиона, меняются местами с последними, в результате чего связь целой молекулы разрушается и образуются две новые молекулы.

3. При действии дисульфидов состава $RS(CH_2)_nSR$ на хлоро- и бромоплатиноводородные кислоты образуются соединения красного цвета, общего строения



$$[Pt2RS(CH_2)_nSR]PtX_6;$$

[23] На этом аналитические данные заканчиваются, так как далее записи обрываются вообще. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

эти последние, с одной стороны, дают при взаимодействии с хлоридом [I основания] Рейзе соль Магнуса



$$[Pt4NH_3]PtCl_4$$

и мономер состава $[PtS''Cl_2]$, с другой стороны, могут быть получены синтетически из димерной формы $[Pt2S'']Cl_2$ и H_2PtX_6.

VII. О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПАЛЛАДИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ МОНО- И ДИСУЛЬФИДАМИ [24]

(Совместно с Х. Ф. Ивановым)

В области сульфидных комплексных соединений палладия имеется очень мало исследований; из последних имеется только два: E. Ardell (1896 г.) и F. Phillips (1901 г.). Такой незначительный интерес к палладию объясняется свойствами его соединений. Поэтому остановимся несколько на характеристике комплексных соединений палладия вообще. Палладий в этом отношении занимает среднее положение между никелем и платиной. Наиболее подробно изученными являются аммиачные и аминовые соединения этих металлов, которые и являются наиболее подходящим материалом для сравнения. Как известно, действие аммиака на соли никеля и обратное отщепление его происходит очень легко; например, в соединении $[Ni6NH_3]X_2$ аммиак оттитровывается соляной кислотой так быстро, как будто он имеется здесь в свободном состоянии. Совершенную противоположность представляют собою соединения платины: аммиак выделяется очень трудно, только постепенно, и то при энергичном и продолжительном действии кислоты; действительно, из $[Pt4NH_3]Cl_2$ получается сперва $[Pt3NH_3Cl]Cl$, потом $[Pt2NH_3Cl_2]$ и, наконец, $[PtCl_4](NH_4)_2$. Палладий в этом отношении занимает тут среднее положение: с одной стороны, из $[Pd4NH_3]Cl_2$ легко получить $[Pd2NH_3Cl_2]$, с другой стороны, $[Pd2NH_3Cl_2]$ только при энергичном действии HCl переходит в $[PdCl_4](NH_4)_2$. Такой непрочной связью аммиака с никелем и отчасти с палладием объясняется отсутствие ряда промежуточных и изомерных соединений, которые существуют в ряду соединений платины с аммиаком благодаря большей прочности связи. То же самое относится и к аминовым соединениям. С этим вполне согласуется факт, что такие соединения известны только для двухвалентного палладия, и притом следующих трех типов: I. $[Pd4a]X_2$, тетраминовое — аналог соли I основания Рейзе; II. $[Pd2aX_2]$, диаминовое — аналоги соли Пейроне и соли II основания Рейзе; III. $[Pd4a]PdX_4$ — аналог зеленой соли Магнуса. Соединений типа солей Клеве $[Pd3aX]X$, Коссы $[PdaX_3]M$ и изомерных форм для диаминового ряда неизвестно. Далее, и циклические соединения, образуемые 1,2-диаминами с палладием, не обладают той устойчивостью, которая присуща

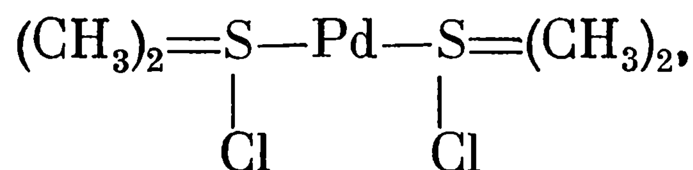
[24] Статья эта составлена мною на основании числовых извлечений из дневника Х. Иванова, произведенных и систематизированных самим Л. А. Чугаевым, что сильно облегчило мне работу. Работа исполнена в 1910 г. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

соответствующим платиновым соединениям, и ничем не отличаются от нециклических, как например, аммиачных; из $[Pt2En]X_2$ и $[PtEnX_2]$ этилендиамин не отщепляется и при долгом нагревании до 100°, а из $[Pd2En]X_2$ этилендиамин легко отщепляется разбавленной соляной кислотой с образованием соединения $[PdEnX_2]$, способного к андерсоновской реакции. Таким образом, мы видим, что палладиевые комплексные соединения отличаются гораздо меньшей устойчивостью в сравнении с соответствующими платиновыми соединениями. Наиболее устойчивыми в этом ряду являются соединения двухвалентного палладия, но никаких промежуточных и изомерных форм [здесь] не встречается. Поэтому мы вправе ожидать, что и среди палладиевосернистых соединений мы не встретим явлений изомерии и полимерии, как мы это наблюдали при соответствующих платиновосернистых соединениях. Выяснению этого вопроса и было посвящено настоящее исследование.

Соединения $PdCl_2$ с моносульфидами

Из исследований, относящихся к этому ряду соединений, первым является работа Арделля, появившаяся в 1896 г. в виде диссертации на шведском языке.[25] Автор исследовал соединения $[Pd2S'X_2]$, где X=Cl, Br, I, NO_3, NO_2, SO_4, а $S'=(CH_3)_2S$, $(C_2H_5)_2S$, $(C_4H_9)_2S$, $(C_5H_{11})_2S$. По данным этого автора, все хлористые, бромистые и иодистые соединения этих сульфидов, кроме изобутилового, относятся к моносимметрической системе, а изобутилсульфидные — к ромбической; изомерных соединений, аналогичных платиновым α и β, не получено; упомянутые палладиевые соли изоморфны с солями α-ряда и с ними сходственны по строению. Автору не удалось получить соединений, содержащих более чем 2 мол. R_2S, а также не удалось присоединить R_2S к солям четырехвалентного палладия.

Вторая работа, относящаяся сюда, принадлежит Филлипсу.[26] Последний подробнее изучил соединение хлористого палладия с метилсульфидом. На основании анализов автор приписывает ему состав $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$; на основании же продуктов разложения этого комплекса при нагревании он отвергает одну из возможных формул строения



где сульфоатомы присоединены непосредственно к атому палладия, и склоняется к тому положению, что оба атома хлора должны быть связаны непосредственно с атомом палладия, потому что водород восстанавливает на холоду соединение $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$ в сухом виде, с выделением HCl, совершенно так же, как и $PdCl_2$. Далее, это соединение в твердом состоя-

[25] Z. anorg. Chem., 1897, 14, 143. (Реферат этой диссертации на немецком языке. — *Прим. ред.*).
[26] Amer. Chem. Soc., 1901, 23, 250.

нии постоянно, растворимо в воде. В растворе способно к тем же изменениям, как $PdCl_2$: восстанавливается током CO, особенно при нагревании на водяной бане, с выделением металлического палладия, медленнее — током H_2.

Мы выбрали этилсульфидное производное для своих исследований с целью проверить и расширить наблюдения упомянутых выше авторов.

1. $[PdCl_2 2(C_2H_5)_2S]$. Это соединение получается взбалтыванием 1 мол. K_2PdCl_4 в 10%-ном водном растворе с 2 мол. $(C_2H_5)_2S$, причем необходимо растирание стеклянной палочкой до обесцвечивания. Полученный желтый осадок отфильтрован, промыт водой, просушен на воздухе и при 50°. Перекристаллизованное из теплой смеси хлороформа и петролейного эфира, соединение это имело т. пл. 82° (по Арделлю, 78°). Анализ дал следующее:

0.1404 г вещества дали 0.0415 г Pd
0.2000 г » » 0.0354 г S
Найдено, %: Pd 29.61; S 17.70
$PdCl_2 2(C_2H_5)_2S$. Вычислено, %: Pd 29.80; S 17.91

2. $[PdBr_2 2(C_2H_5)_2S]$. Получается из предыдущего хлористого соединения и 2 мол. этилсульфида в водном растворе обработкой KBr при нагревании смеси. Перекристаллизованное из хлороформа на холоду, соединение это имело т. пл. 100° (по Арделлю, 98°). Анализ:

0.0391 г вещества дали 0.0091 г Pd
0.0664 г » » 0.0157 г Pd
Найдено, %: Pd 23.27; 23.63
$PdBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$. Вычислено, %: Pd 23.83

3. $[PdI_2 2(C_2H_5)_2S]$. На раствор $PdCl_2 \cdot (C_2H_5)_2S$ с прибавкой 2 мол. этилсульфида при слабом нагревании осторожно действуют KI, так как иначе легко получается PdI_2 (с 29.32% Pd вместо теоретических 29.57%). Перекристаллизованное из смеси хлороформа и петролейного эфира полученное соединение плавилось при 104° (по Арделлю, т. пл. 110°),[27] на воздухе разлагается, принимая свинцово-серый цвет. Анализ:

0.0771 г вещества дали 0.0153 г Pd
Найдено,%: Pd 19.84
$PdI_2 \cdot (C_2H_5)_2S$. Вычислено, %: Pd 19.72

Попытки получить изомерную форму путем растворения хлористого соединения в избытке сульфида и осторожного испарения смеси кончились неудачей.

Определение растворимости всех этих соединений в изопентане при 25° дало следующее:

[27] Такая разница в т. пл. замечается и для $PdCl_2 \cdot 2(CH_3)_2S$: по Арделлю, т. пл. 130°; по Филлипсу, 124°.

Комплексное соединение	Количество растворителя (изопентан), г	Количество растворившегося комплекса, г	Растворимость на 100 г растворителя, г
$PdCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ . . .	5.9218	0.0332	0.52
$PdBr_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ . . .	3.528	0.0082	0.023
$PdI_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$	4.344	0.0142	0.32

Таким образом, хлористое соединение является наиболее растворимым, а бромистое — наименее; иодистое занимает промежуточное положение.

Соединения $PdCl_2$ с дисульфидами

Этот ряд соединений совершенно неизвестен для группы палладия. В целях единства исследования мы остановились на дисульфиде C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5.

1. [$PdCl_2$(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]. Это соединение получается при взаимодействии 1 мол. $(NH_4)_2PdCl_4$ в 10%-ном водном растворе с 1 мол. дисульфида. Образуется осадок ярко-желтого цвета. Последний был отфильтрован, промыт водой и спиртом и высушен при 90—100°; далее растворен в хлороформе при кипячении (растворение длилось очень долго, до 40 мин) и затем выкристаллизован при охлаждении. Т. пл. 180°. Анализ дал следующий результат:

0.1100 г вещества дали 0.0356 г Pd
0.1726 г » » 0.0564 г Pd
0.1590 г » » 0.0312 г S
Найдено, %: Pd 32.36; 32.67; S 19.62
$PdCl_2C_6H_{14}S_2$. Вычислено, %: Pd 32.53; S 19.54

2. [$PdBr_2$(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]. Предыдущий хлорид растворяется в воде с прибавлением 1 мол. дисульфида и осаждается при слабом нагревании бромистым кали до обесцвечивания раствора. Темно-красный осадок; перекристаллизован из хлороформа. Т. пл. 159°. Анализ:

0.9370 г вещества дали 0.0240 г Pd
Найдено, %: Pd 25.61
$PdBr_2C_6H_{14}S_2$. Вычислено, %: Pd 25.60

3. [PdI_2(C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5)]. Соединение это получается по-предыдущему осаждением иодистым кали. Образуется темный осадок, который высушен при 100°, перекристаллизован из хлороформа при медленном испарении. Т. пл. 154°.

0.0864 г вещества дали 0.0182 г Pd
Найдено, %: Pd 21.06
$PdI_2C_6H_{14}S_2$. Вычислено, %: Pd 20.88

В поисках условий получения полимерной формы осаждение хлорида велось при охлаждении льдом. Затем свежеприготовленная соль извлекалась смесью хлороформа и спирта. Нерастворимая в избытке растворителя часть отделена и перекристаллизована отдельно из раствора, полученного

долгим кипячением в смеси хлороформа со спиртом.[28] Но полученное вещество вряд ли можно считать за какое-нибудь видоизменение, так как растворимость обеих частей, растворимой и нерастворимой, оказалась почти одинаковой; однако следует отметить, что цвет раствора второй, нерастворимой части является более светлым. Таким образом, попытку получения полимерной формы для $PdCl_2(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)$ следует считать неудавшейся.

Определения растворимости PdX_2S'' были сделаны при 25° для хлороформа и бензола, причем вещества взбалтывались с растворителем в течение 4 ч.

В хлороформе

Комплексное соединение	Количество $CHCl_3$, г	Количество растворенного вещества, г	Растворимость в 100 г $CHCl_3$, г	Средняя растворимость в 100 г $CHCl_3$, г
$PdCl_2S''$	14.6188;	0.0190;	0.129;	0.138
	6.9739	0.0104	0.147	
$PdBr_2S''$	6.1617;	0.0181;	0.293;	0.301
	5.0577	0.0157	0.310	
PdI_2S''	7.5448;	0.0144;	0.190;	0.194
	6.5652	0.0130	0.198	

В бензоле

Комплексное соединение	Количество растворителя (бензола), г	Количество растворенного вещества, г	Растворимость в 100 г бензола, г
$PdCl_2S''$	8.6490	0.0020	0.023
$PdBr_2S''$ . . .	8.0599	0.0030	0.037
PdI_2S''	9.9036	0.0028	0.028

Значения растворимости для PdX_2S'' являются очень незначительными. В хлороформе легче всего растворяется бромистое соединение, труднее всего — хлористое, тогда как иодистое занимает промежуточное положение; для бензола соотношения являются теми же самыми, что при хлороформе. В системе: изопентан и моносульфидные соединения — соотношения были обратные.

Отношение различных палладиевых комплексов к окиси углерода

Палладий занимает по отношению к окиси углерода особое положение в том смысле, что некоторые его соединения легко восстанавливаются. Для комплексных соединений [29] это должно явиться прямым следствием непрочной связи различных групп с Pd, как, например, в ряду аммиачных

[28] Нагревание здесь является нецелесообразным ввиду получения соединения при охлаждении и очень возможного распада предполагаемого полимера под влиянием температуры.

[29] Некоторые указания в этом отношении встречаются и в работе Филлипса.

соединений. Мы исследовали несколько соединений палладия из различных рядов при различных условиях.

1. $(NH_4)_2PdCl_4$ — в разведенном водном растворе, при взбалтывании с CO при обыкновенной температуре редуцируется скоро.

2. $Pd4NH_3Cl_2$ — в нейтральном водном растворе, при тех же условиях, что в первом случае, сильно редуцируется.

3. $(NH_4)_2PdCl_4+(CH_3)_2S$ в избытке — сразу не восстанавливается, но через 1—2 ч восстановление началось ясно.

4. $[Pd2S'X_2]$ — в водном растворе из всех трех галоидных соединений разлагается хлорид.

5. $[Pd2S'X_2]+S'$ в избытке — то же самое, что в предыдущем (4).

6. $[Pd2S'X_2]$ — в хлороформе ни одно соединение не разлагается.

7. $[PdS''X_2]$ — в водном растворе разлагается медленно только хлорид.

8. $[PdS''X_2]+S''$ — с предварительным нагреванием нет никакого восстановления даже по истечении 2—3 ч.

Из этих немногочисленных, но сравнимых между собой опытов мы можем сделать некоторые заключения.

1. Аммиачные комплексные соединения очень легко разлагаются CO в водной среде при обыкновенной температуре.

2. Сульфидные соединения разлагаются гораздо труднее, причем моносульфидные легче дисульфидных.

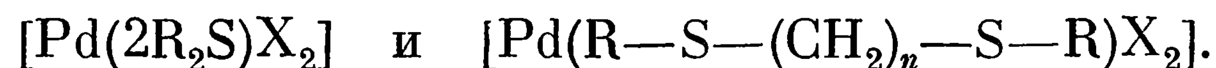
3. Прибавление органических сульфидов, безразлично, исходят ли из аммиачных или сульфидных соединений, оказывает в общем задерживающее влияние на скорость процесса.

4. Степень растворимости самого соединения, как и CO, несомненно, имеет влияние на ход восстановления: так, например, разлагаются только хлориды, хотя бромиды и особенно иодиды неустойчивы; если воду заменить хлороформом, то и хлорид не разлагается, может быть, вследствие меньшей растворимости CO или отсутствия всякого гидролиза в хлороформной среде.

Заканчивая на этом наше исследование, мы вкратце резюмируем главнейшие результаты, достигнутые нами в области соединений палладия:

1. Хлористый, бромистый и иодистый палладий дают с моно- и дитиоэфирами соединения, которые по своему составу и свойствам совершенно аналогичны соответствующим соединениям двухвалентной платины, с тою только разницей, что здесь не удалось наблюдать ни одного случая изомерии или полимерии.

2. Палладиевосернистые соединения отвечают мономерному типу



$$[Pd(2R_2S)X_2] \quad \text{и} \quad [Pd(R{-}S{-}(CH_2)_n{-}S{-}R)X_2].$$

Устойчивость их резко падает от хлористого к бромистому и иодистому, совершенно неустойчивому.

3. Были выведены некоторые закономерности для процесса восстановления палладиевых соединений под влиянием окиси углерода.

ФИЗИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ. (МОЛЕКУЛЯРНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ)

Молекулярная электропроводность является вторым после химического важным способом для определения координационного строения, основанным на том, что в зависимости от числа ионов, на которые распадается данное комплексное соединение, меняется ее величина.

Как известно, Вернер основал свою координационную теорию на своеобразном понимании процесса ионизации, который особенно ясно выступает у комплексных соединений.

Если мы, например, будем рассматривать молекулу аммониаката, комплексной соли или какого-нибудь комплексного соединения, то в ней, по Вернеру, хотя бы один атом играет особую руководящую роль и поэтому называется центральным атомом. Определенное число (максимум 6) атомов или атомных групп, которые могут существовать в прямой связи с центральным атомом, образует внутреннюю координационную сферу. Центральный атом, таким образом, окружен известного рода оболочкой, которая отделяет его от других составных частей молекулы, от так называемой внешней, или второй, координационной сферы. Как границу между обоими сферами, по Вернеру, следует рассматривать то место у молекулы, в котором она распадается на соответствующие ионы.

Чтобы обосновать эту остроумную и разделяемую ныне многими исследователями теорию, Вернер со своими сотрудниками Миолати и Герти произвел систематические измерения электропроводности на самых различных объектах комплексных соединений. При этом оказалось, что те комплексные соединения, в которых, по координационной теории, все составные части молекулы должны находиться в одной единственной сфере, в действительности относятся к неэлектролитам. Отвечающие им значения молекулярной электропроводности в водном растворе практически равны нулю или во всяком случае очень малы. Наоборот, те комплексные соединения, составные части которых должно воображать распределенными в двух различных координационных сферах, являются хорошими проводниками электрического тока и могут быть разделены на несколько групп по значениям молекулярной электропроводности. Каждой группе соответствует определенное число ионов (Cl, Br, I, NO_3, K, NH_4 и т. д.), которые отщепляются одновременно с комплексным ионом от данной молекулы, а с другой стороны, для каждой группы соответствующие значения проводимости движутся в пределах определенных, сравнительно узких границ. Так, например, молекулярная электропроводность бинарного электролита с одним комплексным ионом (1 г-мол. в 1000 л при 25°) составляет около 100 обратных омов, а для тройного электролита также с одним комплексным ионом (и 2 простыми ионами) — около 200 обратных омов и т. д.

Таким путем Вернеру удалось не только подтвердить общие основы своей теории, но и создать простой и удобный метод для определения строения комплексного соединения.

К сожалению, оказалось, что вода, примененная Вернером и его сотрудниками при всех своих измерениях проводимости, является не всегда для этих целей пригодным растворителем. Не говоря о том, что существует много комплексных соединений, которые практически нерастворимы в воде, последняя имеет еще ту невыгоду — и это на первом плане нужно иметь в виду, — что она с величайшей легкостью вытесняет электроотрицательные, сравнительно слабо связанные остатки из внутренней сферы и переводит их в ионизированное состояние. Такого рода процессы, протекающие в течение короткого промежутка времени, были установлены и ближе исследованы в особенности Вернером и Герти. Они могут, само собою, при известных обстоятельствах совершенно исказить результаты измерений проводимости и привести к ложным выводам.

Еще худшие уклонения могут быть вызваны одновременно протекающим процессом гидролиза.

Эти соображения склонили нас при наших измерениях в качестве растворителя избрать метиловый спирт.

Следующие далее измерения проводимости были нами предприняты с той целью, чтобы дополнить наблюдения, приведенные в химической части, и окончательно выяснить координационное строение молекулы комплексного соединения в тех случаях, где оставались сомнения или некоторые неясности.

VIII. ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОНОСУЛЬФИДОВ [30]

(Совместно с В. Мальчевским)

Первые определения электропроводности в области комплексных соединений платины с органическими сульфидами были предприняты П. Класоном [31] в 1895 г. Было известно одно из характерных различий между изомерными формами α и β для соединений хлористой платины с этилсульфидом. Если спиртовый раствор чистого α-изомера смешать со спиртовым раствором $AgNO_3$, то раствор некоторое время остается прозрачным, затем начинает мутнеть и постепенно выделять $AgCl$; если же к спиртовому раствору β-изомера прибавить того же серебряного раствора, то выделение $AgCl$ происходит сразу, как будто мы имеем тут дело с раствором хлористого натра. Переводя оба изомерных хлорида в соответствующие бромиды и иодиды, Класон установил, что и последние вяло реагируют с [азотнокислым] серебром, подобно α-хлориду; из этого он правильно заключил, что бромистые и иодистые соединения относятся по своей структуре к типу соединений α-хлорида, а не β, как утверждал Блом-

[30] Это исследование было произведено примерно в 1909—1910 гг. Статья составлена мною на основании отрывочных записей числовых данных В. Мальчевского, найденных мною среди бумаг Л. А. Чугаева. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

[31] Klason P., Ber., 1895, 28, [2], 1493.

странд, что находится в полном согласии и с кристаллографическими измерениями Вейбуля, по которым они изоморфны с α-хлоридом.

Такая значительная и резкая разница в скорости, с которой [азотнокислое] серебро реагирует с обеими изомерными формами, навела Класона на мысль, что это явление находится в связи с различной степенью диссоциации их в растворе. Получив совершенно чистые препараты обоих изомеров, Класон отправляет их к творцу учения об электролитической диссоциации С. Аррениусу с просьбой измерить их проводимость. Последняя определена Аррениусом для двоякого вида растворов: в 97°-ном этиловом спирте и в 50%-ном водном спирте при $t=18°$. Оказалось, что молекулярная электропроводность для α-хлорида в самом начале очень мала, в то время как для β-хлорида очень велика (примерно в 8 раз больше); для обоих бромидов, полученных из α- и β-изомеров, молекулярная электропроводность оказалась также очень незначительной и близкой к таковой α- хлорида. У всех четырех солей проводимость по истечении 4 сут после приготовления раствора возросла в 2—4 раза. По этому поводу Класон говорит, что странное для всех четырех солей сильное повышение проводимости с течением времени указывает на очень медленно идущие перегруппировки после растворения. Так как наблюденная у α-хлорида и у бромидов проводимость составляет незначительную часть проводимости растворителя, то очень возможно, что эти вещества при растворении совершенно не проводят тока. Иные отношения у β-хлорида, сказывающиеся сразу по приготовлении раствора; это все-таки электролит, хотя и проводящий значительно хуже, чем щелочь.

Хотя электропроводность обоих изомеров $PtCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ и выражается неодинаковыми величинами, но эти последние настолько незначительны, что подходят под вернеровский тип неэлектролитов. Действительно, Вернер показал, что если вся молекула комплекса заключается в одной координационной сфере, то данное вещество в водном растворе не распадается на ионы и практически не проводит тока (μ близка к нулю или равна немногим единицам). Имея в виду ближе характеризовать соединения двухвалентной платины с моносульфидами, мы предприняли изучение влияния различных факторов на проводимость или степень ионизации соединений двухлористой платины с этилсульфидом. Ввиду того что платиносернистые комплексные соединения по большей части нерастворимы в воде, в качестве растворителя мы избрали метиловый спирт, но, где это было возможно, мы исследовали для сравнения и в водной и водно-спиртовой среде.

Прежде чем приступить к изучению электропроводности, необходимо было получить совершенно чистые соединения, что представляет большие затруднения. Столкнувшись с последними, Класон выработал тогда же метод разделения обоих изомеров и получения их в чистом виде. Для этой цели он 1 часть сухого вещества извлекает 2 частями альдегидного спирта (смесь равных объемов этилового спирта и альдегида) при слабом нагревании; при этом α-соединение остается в почти чистом состоянии в осадке; перешедшую же в раствор β-форму, с некоторой примесью α, лучше всего

обработать избытком этилсульфида в присутствии воды при 80° до полного растворения; после испарения воды и сульфида при обыкновенной температуре получается чистое β-соединение. Таким путем Класон доказал, что обе формы имеют одну и ту же т. пл. 108° (по Бломстранду было: α — 81°, β — 106°); так как в сухом виде оба изомера постоянны до 108°, а в растворенном состоянии легко переходят друг в друга при слабом нагревании (уже при 60°), то одинаковая температура плавления объясняется тем, что это есть точка перехода их в сухом состоянии.

Нуждаясь в совершенно чистых препаратах для предстоящей нам работы и применив только что упомянутый метод Класона, мы нашли в нем некоторые недостатки, как например необходимость легкого нагревания, трудность совершенного удаления альдегида и др.; поэтому мы воспользовались замеченной нами различной растворимостью изомеров в эфире. Смесь обеих форм, полученная взаимодействием теоретических количеств этилсульфида и хлороплатинита калия, отфильтрованная, промытая и высушенная, извлекается затем эфиром при обыкновенной температуре, причем в раствор переходит α-соединение; по испарении эфира α-изомер окончательно перекристаллизовывается из смеси равных объемов спирта и ацетона.[32] Получаются хорошие кристаллы светло-желтого цвета с т. пл. 108°. Другой, β-изомер, обрабатывается этилсульфидом в воде при 80°. Получаются кристаллики зеленовато-желтого цвета с т. пл. 108°.

Метиловый спирт был приготовлен из чистого продажного препарата двухмесячным настаиванием над безводной окисью кальция и последующей отгонкой со всеми необходимыми предосторожностями. Удельная проводимость такого спирта достигала $3.16 \cdot 10^{-6}$ [$Ом^{-1} \cdot см^{-1}$] ($t = 25°$) и несколько раз проверялась во время исследования. Растворы приготовлялись таким образом, что в хорошо пропаренную и высушенную мерную колбочку (емкостью в 50—100 $см^3$) вносились определенные (вычисленные) навески комплексного соединения и моносульфида, а потом последние растворялись в метиловом спирте до метки. По растворении веществ полученный раствор тотчас переводился в сосуд с неплатинированными электродами и затем в термостат. В дальнейшем мы будем пользоваться обозначениями: V — число литров, заключающих в себе 1 грамм-молекулу соединения; μ — молекулярная электропроводность [в $Ом^{-1} \cdot см^2$]. При всех измерениях, упомянутых в этой статье, разбавление V всюду равнялось 300.

Прежде всего нами были предприняты измерения электропроводности обоих изомеров в этиловом и водно-этиловом (50%-ном) спирте при 25°. Измерения эти подтвердили в общем исследования Класона. Для иллюстрации приводим только несколько данных.

В 50%-ном этиловом спирте на 100 $см^3$ взято 0.262 г α- соединения, $V = 175$: $\mu = 290.2$ непосредственно после изготовления раствора; после разбавления раствора вдвое $\mu = 409.5$; после стояния в течение суток для разбавленного раствора $\mu = 976.5$. β-Соединение дало аналогичные результаты, причем значения μ оказались во много раз бóльшими.

[32] Отсутствие β-соединения проверялось раствором $AgNO_3$ на холоду: при совершенной чистоте α-хлорида осаждения AgCl или помутнения не наблюдалось.

Затем интересна попытка получить данные для α-соединения в водном растворе при $V=300$: $\mu=129.6$ вначале, а после 12 ч стояния $\mu=228.4$. Однако следует заметить, что для получения раствора приходилось прибегнуть к легкому подогреванию и прибавке трудно учитываемых количеств этилсульфида до полного растворения. Поэтому эти числа имеют относительную ценность, показывая все-таки, что в воде происходит гидролиз и что μ здесь гораздо выше, чем при аналогичных условиях в метиловоспиртовой среде, где μ равно приблизительно 40.0.

Ориентирующие измерения проводимости обоих изомеров в метиловом спирте показали, что соотношения здесь те же самые, что и при этиловом спирте. Так, для α сразу по изготовлении раствора $\mu=0.3$; для β $\mu=0.96$; после 18 ч $\mu_\alpha=0.57$; после 42 ч $\mu_\alpha=1.14$ и т. д.

При дальнейших наших исследованиях мы занялись изучением влияния тиоэфира на значения проводимости обоих изомеров. Для этого к раствору соединения определенной концентрации прибавлялись определенные количества тиоэфира, соответствующие определенному числу молекул. Полученные результаты приведены в следующей таблице.

$V=300$		
мол. $C_2H_5—S—C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot 2C_2H_5—S—C_2H_5$	μ для α после 42 ч	μ для β после 42 ч
0	0.3	0.9
1.5	44.7	—
2.6	54.8	54.0
4.0	60.8	—
5.0	64.5	62.3
8.0	73.9	72.2
16.0	73.8	72.9

Определения сделаны по прошествии 42 ч по изготовлении раствора для лучшего установления равновесия между соединением и сульфидом, так как отдельными опытами было установлено, что изменение μ во времени происходит очень медленно; например, при прибавлении 2.6 мол. тиоэфира μ в течение 4 сут повысилось с 54 до 56.

Наконец, мы остановились еще на определении электропроводности сернокислого соединения $PtSO_4 \cdot 2(C_2H_5)_2S$ ввиду его очень легкой растворимости в воде. Полученное обменным разложением между α-хлоридом и сернокислым серебром в воде и перекристаллизованное сульфатное соединение было проверено на чистоту аналитическим путем. Измерения производились при одной и той же концентрации в метиловом спирте и в воде, без добавления тиоэфира, при 25°. Оказалось следующее:

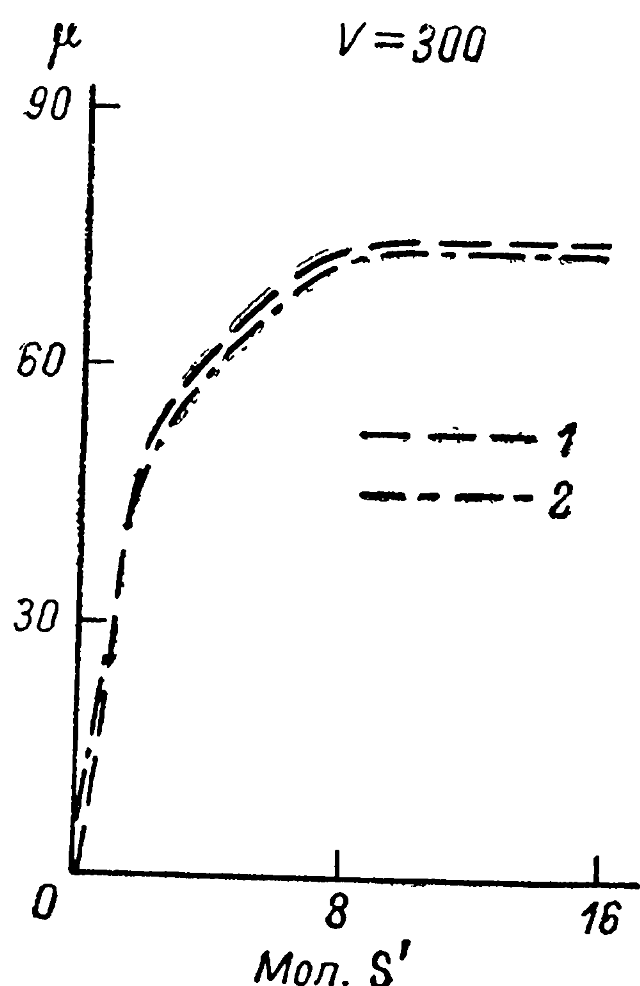
В метиловом спирте при $V=300$ . . . . . $\mu=2.98$
В воде для проводимости[33] » $V=300$ . . . . . $\mu=197.5$

[33] Имеется в виду вода, специально приготовленная для изучения электропроводности. — *Прим. ред.*

С течением времени и по мере разбавления μ сильно возрастает.

Подводя итоги нашему исследованию, мы должны отметить, что полученные нами немногочисленные данные являются чрезвычайно интересными и важными.

Нашими исследованиями были подтверждены и расширены наблюдения Класона, о которых упомянуто в начале статьи. Мы показали, что α-хлорид платиновоэтилсернистого соединения, соответствующий *цис*-конфигурации Вернера, действительно обладает меньшей электропроводностью как в этиловом, так и в метиловом спиртах, и не реагирует на холоду с $AgNO_3$; другой изомер, получаемый из α-формы через присоединение тиоэфира и последующее отщепление и отвечающий *транс*-конфигурации, обладает большей электропроводностью и легко реагирует с $AgNO_3$. Большая способность хлора к реакциям солевого обмена в последнем случае как бы противоречит на первый взгляд теории Вернера, по которой вся молекула заключается во внутренней сфере: $[PtCl_2 \cdot 2(C_2H_5)_2S]$. Это кажущееся противоречие легко объясняется тем, что если *транс*-положение галоидов повышает основные свойства молекулы, то можно ожидать, что в зависимости от этого увеличится и тенденция хлора к ионизации путем постепенного перехода его во внешнюю сферу. Действительно, электропроводность обоих изомеров в спиртовых растворах не остается постоянной, а непрерывно возрастает с течением времени, что указывает на постепенно прогрессирующий процесс ионизации. Далее, хотя электропроводность обоих изомеров и выражается неодинаковыми величинами, эти изомеры все-таки подходят под вернеровский тип неэлектролитов, так как эти величины очень незначительны.



1 — α-хлорид, 2 — β-хлорид.

Но картина сразу резко меняется, если к раствору этих изомеров в метиловом спирте прибавлять все возрастающие количества тиоэфира. Как видно из диаграммы кривых (см. рисунок), электропроводность растет сначала очень быстро, потом медленнее, постепенно приближаясь к некоторой максимальной величине. Если проследить ход обеих кривых, то мы увидим, что очень крутой подъем их приходится как раз в пределах прибавления до 2 мол. тиоэфира, после чего подъем становится менее резким, и начиная с 8 мол. кривые практически горизонтальны, достигнув известного предела. С другой стороны, характерно, что разница в проводимости обоих изомеров быстро́, почти сразу сглаживается. Наконец молекулярная электропроводность достигает значительной величины, равной 75, приближаясь к молекулярной электропроводности электролита, молекула которого расщепляется на два иона, т. е. к 95. Опираясь

на теорию Вернера, мы должны признать, что все эти явления легко объясняются, если принять, что этот подъем, очевидно, соответствует переходу от низшего типа, неэлектролита $[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2]$, к высшему типу, электролиту $[Pt4(C_2H_5)_2S]Cl_2$.

Что же касается измерений электропроводности в водном спирте и воде, то они подтвердили правильность нашего выбора метилового спирта в качестве растворителя. Сульфатное соединение, являющееся, по Вернеру, неэлектролитом $[Pt2(C_2H_5)_2SSO_4]$, в абсолютном спирте действительно почти не проводит тока ($\mu = 3$), тогда как в воде происходит очень легко отщепление электроотрицательного, сравнительно слабо связанного остатка $[SO_4]^{--}$ с переводом из внутренней сферы во внешнюю, т. е. в ионизированное состояние, сопровождаемое здесь, по всей вероятности, одновременно идущим процессом гидролиза, что все, вместе взятое, совершенно изменяет величину проводимости μ до 198.

IX. ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ МОНОСУЛЬФИДОВ В МЕТИЛОВОСПИРТОВОМ РАСТВОРЕ [34]

(Совместно с Н. Владимировым)

Замечательные результаты, полученные А. Вернером и его сотрудниками Миолати и Герти при изучении электропроводности комплексных металлоаммиачных соединений в водном растворе, вызывали желательность распространения подобных же исследований на неводные растворители, которые за последнее время, благодаря работам П. Вальдена, Джонса, Каррары, В Плотникова, Саханова и др. привлекали к себе всеобщее внимание химиков. Интерес такого рода исследований увеличивался благодаря тому обстоятельству, что и до сих пор еще, по-видимому, истинный смысл кажущихся уклонений от простых законностей, указанных Вернером, обусловливаемых главным образом явлениями гидролиза, недостаточно ясен и убедителен для некоторых химиков, а это обстоятельство заставляло их проявить отрицательное отношение к выводам координационной теории.

В неводных растворителях можно было надеяться на устранение этих противоречий, так как здесь гидролиз представлялся невозможным. Эти соображения и дали повод к возникновению в нашей лаборатории целого ряда работ в только что упомянутом направлении. Из числа этих работ по разным причинам только три удалось закончить до настоящего времени. При выборе материала для исследования мы должны были прежде всего считаться со своеобразными условиями растворения. Как металлоаммиач-

[34] Работа исполнена в 1913—1914 гг. и была доложена Л. А. в 1914 г. в одном из заседаний Русского химического общества (см. протокол, ЖРФХО, 1914, 46, 632). Статья составлена мною на основании числового материала из дневника Н. Владимирова, причем в качестве введения я воспользовался наброском, сделанным самим Л. А. для упомянутого доклада и сохранившимся среди его бумаг. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

ные соединения, так и двухкомплексные кислоты нерастворимы в употребительных и доступных неводных растворителях. Одно из сравнительно немногих исключений составляют соединения платины с тиоэфирами. На них мы и решили остановиться в первую очередь, избрав в то же время в качестве растворителя безводный метиловый спирт.

Бломстранд и его ученики установили среди соединений двухвалентной платины с тиоэфирами существование характерного ряда тел общей формулы $[Pt2S'X_2]$, соответствующих аммиачному типу $[Pt2aX_2]$; соединения эти постоянно существуют в двух изомерных формах. Затем было указано на вероятное существование высшего типа $[Pt4S']X_2$. Эти результаты были затем подтверждены и несколько расширены П. Класоном. В ряде работ, сделанных в нашей лаборатории, было вне сомнения установлено существование этого высшего типа, что хорошо удалось на группе простых соединений (ср. работы В. Субботина, В. Хлопина, Э. Фрицмана).[35] Настоящее исследование является существенным дополнением для доказательства существования неустойчивых соединений типа $[Pt4S']X_2$ и продолжением работы В. Мальчевского,[36] представляющей в этом отношении первую попытку, до сих пор не законченную; кроме того, оно сильно углубляет аналогию этих явлений, установленных, с одной стороны, нами для соединений платины и палладия с тиоэфирами и, с другой стороны, Э. Фрицманом для соответствующих соединений с селеноэфирами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве растворителя нами применялся метиловый спирт, высушенный обычным образом над негашеной известью и металлическим кальцием и перегнанный с известными предосторожностями. Удельная электропроводность такого спирта равнялась $5 \cdot 10^{-6}$ $[Ом^{-1} \cdot см^{-1}]$, установленная и многократно проверенная в течение опытов.

Измерения электропроводности производились в сосуде с неплатинированными электродами при 25°. Для каждого определения брались свежеприготовленные растворы, обычно в разведении $V = 500$. Первое измерение электропроводности предпринималось всегда по истечении 15—20 мин после растворения вещества, второе или последнее — по истечении 20 или 48 ч [37] (иногда еще и после 3—4 ч).

Наблюдения производились над обоими изомерами комплексных соединений платины как с этилсульфидом, так и с *н*-пропилсульфидом. При этом исследовалось изменение молекулярной электропроводности под влиянием прибавления возрастающих количеств тиоэфира, а с другой стороны, и то изменение, которое происходит с течением времени со всяким раствором вследствие разного рода процессов, протекающих сравнительно медленно.

---

[35] См. с. 254, 359, 373, 388 наст. изд. — *Прим. ред.*

[36] См. с. 422 наст. изд. — *Прим. ред.*

[37] К этому моменту величина μ больше не изменялась или изменялась ничтожно мало.

Число прибавленных мол. S′	$V = 500$							
	$[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2]$				$[Pt2(C_3H_7)_2SCl_2]$			
	α		β		α		β	
	начало	через 48 ч	начало	через 48 ч	начало	через 20 ч	начало	через 20 ч
0	0.95	2.5	4.0	4.0	3.8	3.8	3.8	3.8
1/2	1.8	19.4	24.2	21.7	—	—	22	21.7
1	2.5	26	33.4	31	14.8	24	28	27
2	3.5	36	42.5	37	16.7	29	36	34
4	4.7	48	50.2	—	19	38	44	—
8	7.6	—	54	—	23	46	50	—

Результаты наблюдений, полученных при этом исследовании, систематизированы и сведены в вышеуказанную таблицу, причем выпущены случайные и несущественные для данного вопроса числа.

Рассматривая вышеприведенные числа, мы приходим к заключению, что изомерные соединения $[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2]$ и $[Pt2(C_3H_7)_2SCl_2]$ мало проводят электрический ток в метиловом спирте, причем β проводит несколько сильнее, чем α. Далее, постепенное прибавление соответствующего тиоэфира влечет за собой повышение величины молекулярной электропроводности, которая стремится к пределу. В этом отношении вполне подтвердились первоначальные наблюдения В. Мальчевского.

Если величины молекулярной электропроводности, полученные нами в настоящем исследовании, изобразить в виде кривых, то мы получим следующие две диаграммы (рис. 1 и 2).

Ход кривых показывает, что наиболее крутой подъем происходит в пределах прибавления от 0 до 2 мол. S′, после чего они становятся отлогими и постепенно стремятся переходить в горизонтальную линию, т. е. к пределу. Это подтверждает, что мы имеем дело с равновесной системой:



$$[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2] + 2(C_2H_5)_2S \rightleftarrows [Pt4(C_2H_5)_2S]Cl_2,$$

или



$$[Pt2(C_3H_7)_2SCl_2] + 2(C_3H_7)_2S \rightleftarrows [Pt4(C_3H_7)_2S]Cl_2.$$

Сравнивая далее между собой кривые *1* и *2*, *3* и *4*, мы замечаем интересное явление, что равновесие (предельное значение μ) очень быстро достигается для α-изомера, в то время как для β-изомера требуется более значительный промежуток времени. Характерно, что при стоянии растворов в течение 20—48 ч молекулярная электропроводность для обоих изомеров меняется совершенно различно: для α-изомера величина μ сильно повышается, а для β-изомера она немного падает.

Различное отношение обоих изомеров к явлениям изменения молекулярной электропроводности объясняется различным строением обеих форм. *Транс*-конфигурация, характеризующая β-форму, является менее устойчи-

вой и более склонной к ионизации (путем постепенного перехода хлора во внешнюю сферу), чем *цис*-конфигурация, свойственная α-форме.

Таким образом, мы пришли к следующим характерным выводам.

1) Соединения типа $[Pt2R_2SX_2]$, существующие в двух изомерных формах, обладают ничтожной проводимостью в метиловом спирте.

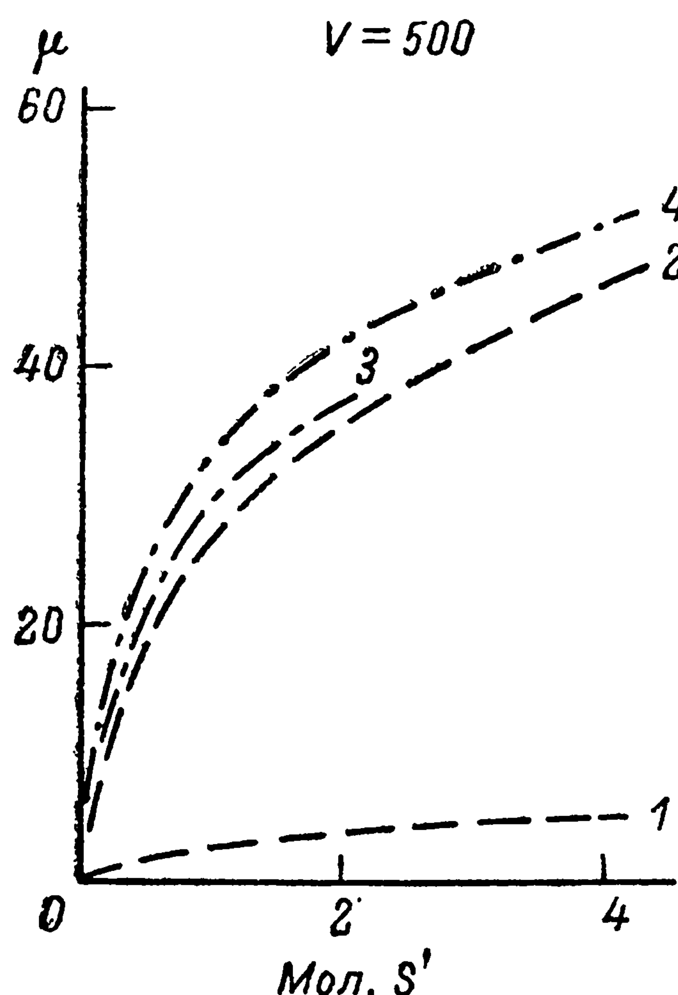


Рис. 1. Диаграмма электропроводности этилсульфидных соединений платины (изомеры α и β).

α-$[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2]$: *1* — вначале; *2* — после 48 ч; β-$[Pt2(C_2H_5)_2SCl_2]$: *3* — после 48 ч; *4* — вначале.

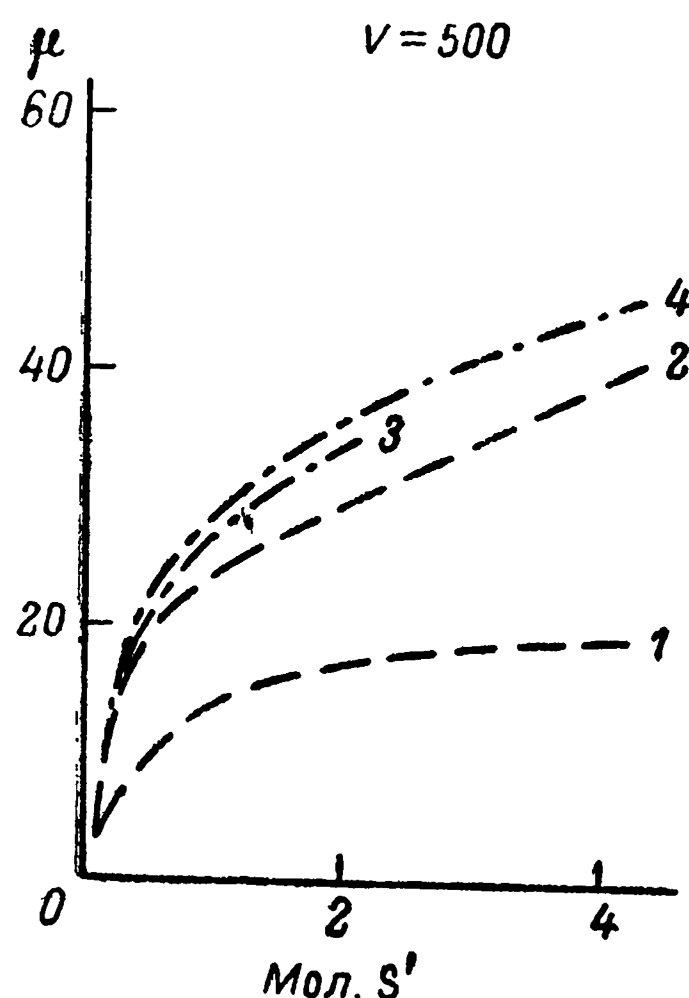


Рис. 2. Диаграмма электропроводности пропилсульфидных соединений платины (изомеры α и β).

α-$[Pt2(C_3H_7)_2SCl_2]$: *1* — вначале; *2* — после 20 ч.; β-$[Pt2(C_3H_7)_2SCl_2]$: *3* — после 48 ч; *4* — вначале.

2) Прибавление возрастающих количеств тиоэфира сильно увеличивает электропроводность этих соединений, постепенно приближающуюся к некоторой максимальной величине, что указывает на образование электролита $[Pt4R_2S]Cl_2$ и появление равновесной системы.

3) Скорость достижения предела для β-изомера значительно больше, чем для α-изомера, что объясняется различной конфигурацией молекул обеих изомерных форм.

X. ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПЛАТИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ДИСУЛЬФИДОВ [38]

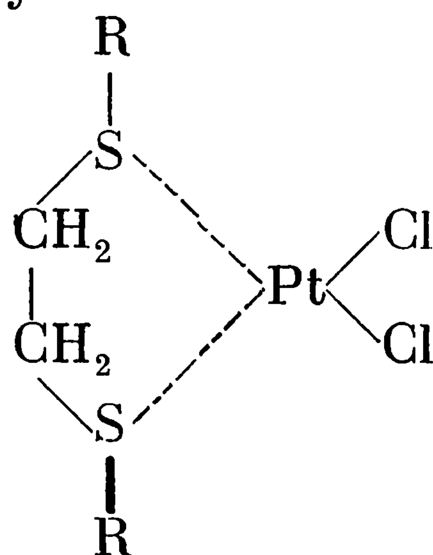
(Совместно с А. Г. Коблянским)

Работами нашей лаборатории установлено, что при взаимодействии 1,2-дисульфидов с хлороплатинитом калия образуются двоякого рода

[38] Перевод с немецкой в Z. anorg. Chem., 1913, 83, 3. — *Прим. Э. Х. Фрицмана.*

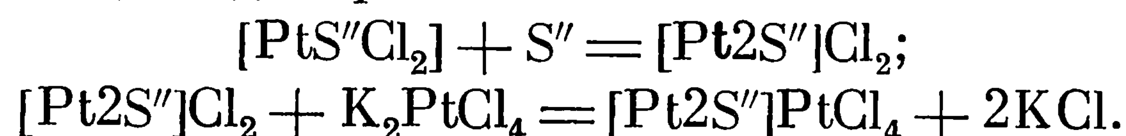
соединения, которые содержат 1 мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2$. Соединения, возникающие как первый продукт реакции, отличаются своей окраской от красной до красновато-коричневой и своей трудной растворимостью. Нам удалось доказать, что здесь мы имеем дело с димерными веществами общей формулы $[Pt2S'']PtCl_4$. При нагревании, само по себе или легче при кипячении с водой, красная модификация обычно превращается в другую — желтую, которой присущ тот же состав, но только половинная молекулярная формула $[PtS''Cl_2]$.

По теории Вернера, мономерная модификация должна иметь следующую циклическую структуру:



Соответственно этому в действительности у нее оба атома хлора крепко связаны.

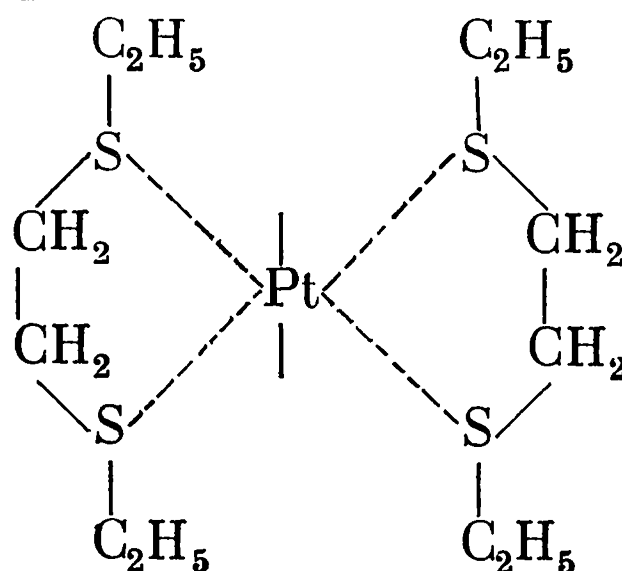
Желтое соединение (далее будет речь о том соединении, которое соответствует дитиоэфиру $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$) растворяется в горячей воде со слабо-желтой окраской. Если к такому раствору прибавлять возрастающие количества соответствующего дисульфида, то таковой обесцвечивается и дает теперь (после охлаждения) с хлороплатинитом калия красный осадок димерного тела:



$$[PtS''Cl_2] + S'' = [Pt2S'']Cl_2;$$
$$[Pt2S'']Cl_2 + K_2PtCl_4 = [Pt2S'']PtCl_4 + 2KCl.$$

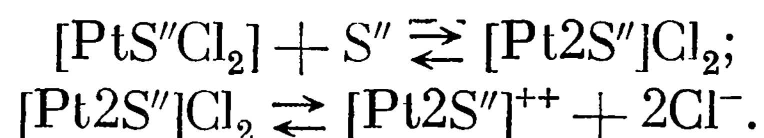
Очевидно, в бесцветном растворе содержится соединение $[Pt2S'']Cl_2$ или его ион, с чем согласуется тот факт, что при этом оба атома хлора выступают в легкоподвижном (ионизируемом) состоянии.

Комплексному катиону $[Pt2S'']^{++}$ соответственно этому следует приписать следующую структуру:



Раствор соединения [Pt2S″]Cl_2 пахнет свободным дисульфидом. Последний, следовательно, обладает определенным парциальным давлением и постепенно выделяется из раствора, если таковой находится в открытом сосуде. При испарении на водяной бане в конце концов остается соединение [PtS″Cl_2].

Мы приходим, таким образом, к заключению, что здесь имеется равновесная система, в которой одновременно совершаются два обратимых процесса:



$$[PtS''Cl_2] + S'' \rightleftarrows [Pt2S'']Cl_2;$$
$$[Pt2S'']Cl_2 \rightleftarrows [Pt2S'']^{++} + 2Cl^-.$$

Когда мы поставили себе задачей изучить при помощи измерений электропроводности условия равновесия в этой и подобных ей системах, то мы вскоре пришли к заключению, что обе только что упомянутые реакции в водном растворе будут существенно сложнее вследствие упомянутых выше в общем введении побочных явлений, и поэтому мы были принуждены в этом случае работать в метиловоспиртовом растворе.

Соответственно этому ряд различных дитиоэфиров



$$R—S—(CH_2)_n—S—R$$

мы заставили взаимодействовать с хлороплатинитом калия; образующаяся при этом красная модификация переводилась в желтую мономерную форму, а последняя испытывалась на электропроводность в метиловоспиртовом растворе, сама по себе или после прибавки определенных количеств соответствующего дитиоэфира.

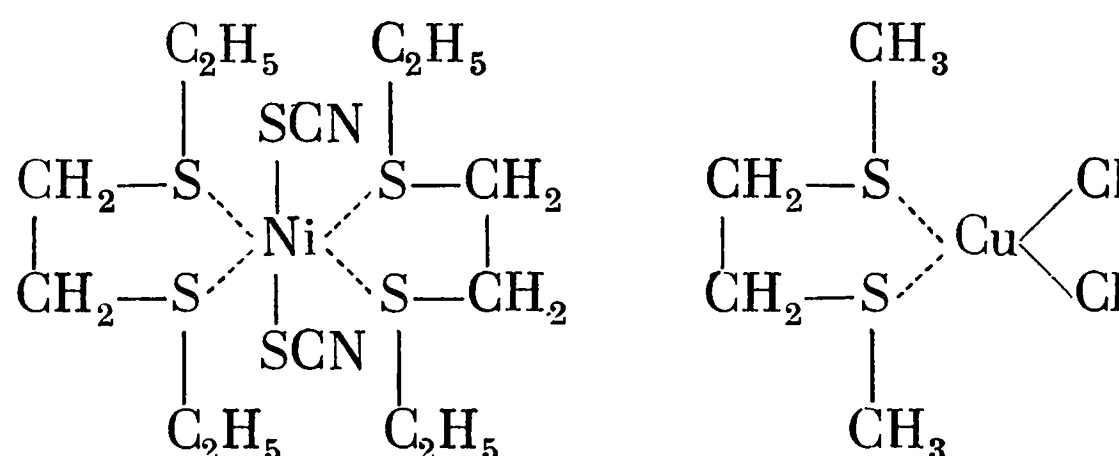
Следующие дитиоэфиры (или дисульфиды) были изучены:

А. 1. $CH_3—S—CH_2—CH_2—S—CH_3$
   2. $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$
   3. *н*-$C_3H_7—S—CH_2—CH_2—S—$*н*-C_3H_7
Б. 1. $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$
   2. *н*-$C_3H_7—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—$*н*-$C_3H_7$
   3. $C_2H_5—S—CH_2—CH(OH)—CH_2—S—C_2H_5$
В. 1. $C_2H_5—S—CH_2—S—C_2H_5$
   2. $C_2H_5—S—(CH_2)_5—S—C_2H_5$
   3. *н*-$C_3H_7—S—(CH_2)_5—S—$*н*-C_3H_7
   4. $C_2H_5—S—S—C_2H_5$

Мы произвели выбор таким образом, чтобы были представители возможно различных типов. Прежде всего нам было важно иметь возможность сравнивать между собою дисульфиды с различным взаимным положением обоих атомов серы (с различным числом *n* промежуточных атомов углерода), и именно ввиду некоторых наблюдений, сделанных много лет тому назад главным образом в нашей лаборатории, касательно относительной устойчивости циклически построенных комплексных соединений.

Для ряда таких случаев доказано, что определенным кольцеобразным комплексным соединениям присуща бóльшая степень постоянства, чем соответствующим соединениям с открытой цепью; что, далее, в общем пятичленные, а также большей частью и шестичленные кольца представляют наиболее устойчивые комбинации атомов.

У комплексных соединений органических сульфидов (тиоэфиров) и дисульфидов (дитиоэфиров) только те дисульфиды обладают способностью образовать определенные кристаллические соединения с $Ni(SCN)_2$, NiI_2 и $CuCl_2$, у которых атомы серы отделены друг от друга двумя группами CH_2. Это составляет как раз те случаи, когда образование комплексного соединения из соответствующих компонентов ведет к образованию пятичленного кольца. Например,



Напротив, органические моносульфиды и дисульфиды $R—S—(CH_2)_n—S—R$, в которых $n \lesseqgtr 2$, не образуют характерных комплексных соединений с вышеупомянутыми солями.

Нам казалось интересным проследить эти соотношения у платиновых соединений дисульфидов в связи с измерениями электропроводности и в особенности еще по той причине, что у платины в высшей степени развита способность к образованию комплексов, содержащих серу.

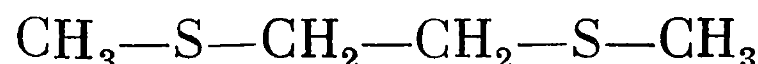
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшийся для последующих измерений метиловый спирт был приготовлен из чистого продажного препарата (от Кальбаума) многочасовым кипячением с обратным холодильником над металлическим кальцием и последующей перегонкой в хорошо пропаренную и тщательно высушенную бутыль, защищенную от влажности. Удельная проводимость такого препарата, которая многократно проверялась во время исследования, составляла $3.57 \cdot 10^{-6}$ [$Ом^{-1} \cdot см^{-1}$] ($t=25°$).

Все измерения производились при помощи мостика Кольрауша с телефоном. Температура была постоянно 25°. Постоянная сосуда в начале опытов определена в 0.2055; в конце их осталась неизменной. В дальнейшем применяются следующие обозначения: μ для молекулярной электропроводности [в $Ом^{-1} \cdot см^2$], V — для разбавления (число литров раствора, содержащего 1 грамм-молекулу платинового соединения).

А. Производные 1,2-дитиогликолевых эфиров R—S—CH$_2$—CH$_2$—S—R[39].

1. Если диметилдитиоэтиленгликолевый эфир



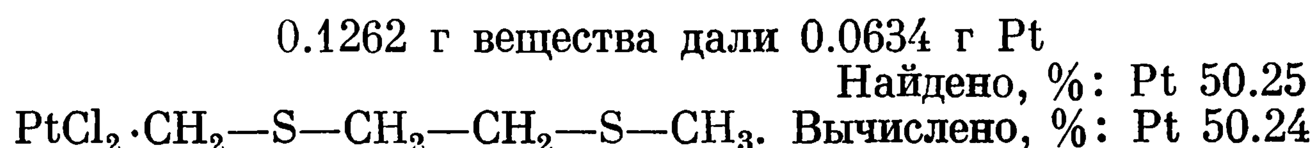
$$CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3$$

взбалтывать при обыкновенной температуре с вычисленным количеством (1 мол.) хлороплатинита калия в 4—5%-ном водном растворе, то короткое время спустя начинается выделение обильного осадка персиково-красного цвета, который, как видно при рассматривании под микроскопом, состоит из мелких игл. Спустя около $^1/_2$ ч реакция [была] практически закончена и водный раствор стал почти бесцветным. Отфильтрованный и промытый последовательно водой, спиртом и хлороформом осадок после просушки в вакуум-эксикаторе отвечал составу



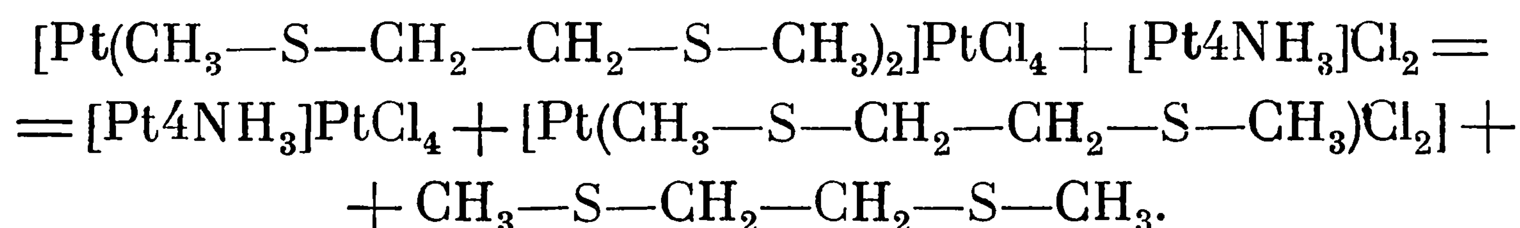
$$PtCl_2 \cdot CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3.$$

Вещество это, оказавшееся нерастворимым в обычных органических растворителях и в воде, при нагревании постепенно превращается в соответствующую желтую модификацию. Последняя плавится при 226° и в противоположность красному изомерному веществу растворима, хотя и очень трудно, в воде, метиловом и этиловом спиртах и в хлороформе. Анализ дал следующие результаты:



0.1262 г вещества дали 0.0634 г Pt
Найдено, %: Pt 50.25
$PtCl_2 \cdot CH_2{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3$. Вычислено, %: Pt 50.24

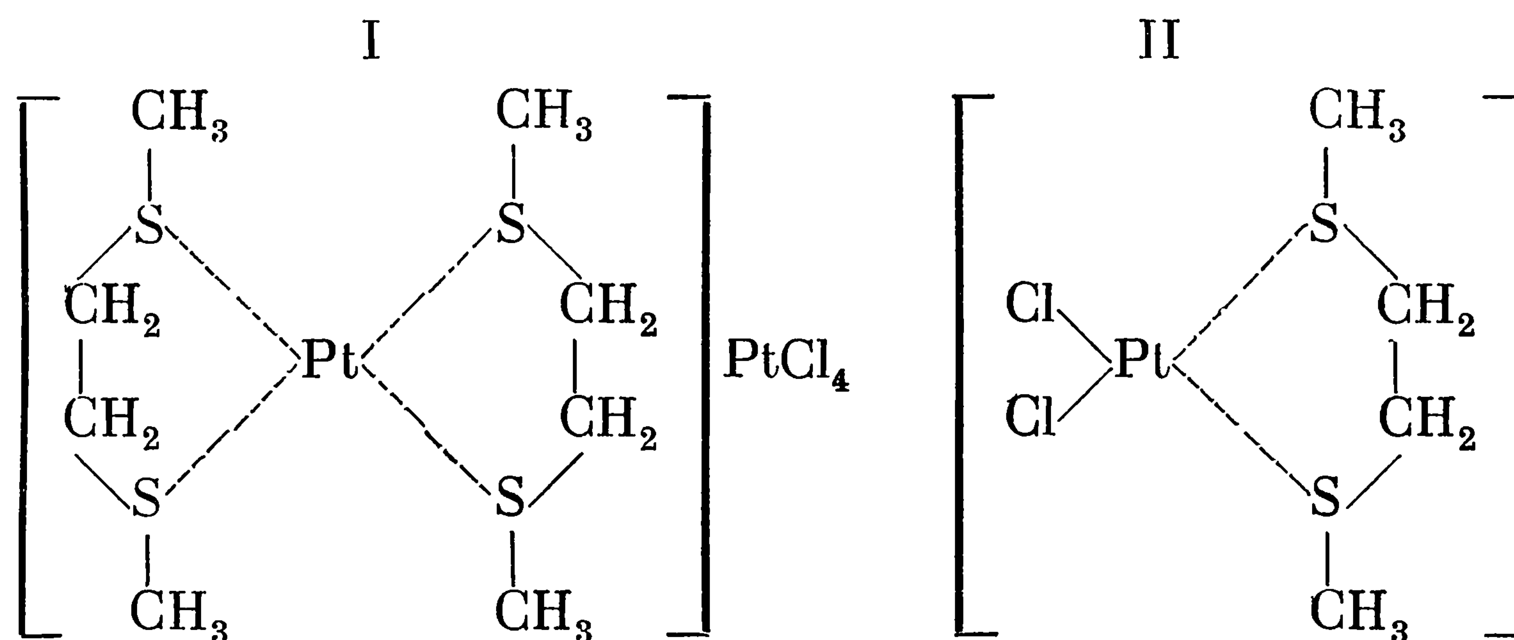
При взбалтывании с водным раствором хлорида I [основания] Рейзе желтый изомер остается без изменения, тогда как красный взаимодействует с образованием зеленой соли Магнуса и свободного дисульфида по следующему уравнению:



$$[Pt(CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3)_2]PtCl_4 + [Pt4NH_3]Cl_2 =$$
$$= [Pt4NH_3]PtCl_4 + [Pt(CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3)Cl_2] +$$
$$+ CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3.$$

Таким образом, и здесь существуют те же соотношения, какие мы раньше установили для соответствующих соединений диэтилдитиоэтиленгликолевого эфира. Красная димерная модификация соответствует по своему строению (I) зеленой соли Магнуса, а желтая мономерная (II) — соли Пейроне:

[39] Употребляемые для этих исследований эфиры дитиогликолевого ряда были получены взаимодействием меркаптидов CH_3SNa, C_2H_5SNa и C_3H_7SNa с соответствующими дигалогеновыми соединениями: CH_2I_2, Br—CH$_2$—CH$_2$—Br, Br—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$—Br, Br—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$—CH$_2$Br, CH$_2$Cl—CH(OH)—CH$_2$Cl. (Это примечание Л. А. Чугаева пропущено Э. Х. Фрицманом при переводе. — *Прим. ред.*).



Измерения проводимости сделаны для желтой модификации. Вследствие трудной растворимости вещества можно было изучить только очень разбавленные ($^1/_{1500}$ мол. в литре) растворы. Получены следующие результаты:

$V = 1500$	
мол. дисульфида на 1 мол. $Pt(CH_3{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}CH_3)Cl_2$	μ
0	3.3
0.125	32.3
0.25	56.2
0.50	99.2
1.0	143.8
2.0	152.5

2. Соответствующие соединения диэтилдитиоэтиленгликолевого эфира: $[Pt2(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)]PtCl_4$ и $[Pt(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)Cl_2]$, из которых первая тоже красная и димерная, вторая желтая и мономерная, уже раньше получены в нашей лаборатории и определено их строение (см. Л. Чугаев и В. Субботин).[40] Для измерений (см. таблицу на с. 436) мы и здесь воспользовались желтой модификацией, плавящейся при 188°, чистота которой была проверена анализом:

0.0972 г вещества дали 0.0455 г Pt

Найдено, %: Pt 46.81

$PtCl_2(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)$. Вычислено, %: Pt 46.86

3. Как уже раньше упомянуто в одной из работ нашей лаборатории (Л. Чугаев и В. Субботин), взаимодействие между *н*-пропиловым дисульфидом $C_3H_7{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_3H_7$ и разбавленным раствором хлороплатинита калия протекает совершенно таким же образом, как при соответствующем метиловом производном, с образованием красного

[40] См. с. 359 наст. изд. — *Прим. ред.*

V = 500		V = 1500	
мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)$	μ	мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2(C_2H_5{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_2H_5)$	μ
0	1.48	0.	3.1
0.125	23.9	0.125	26.6
0.25	41.4	0.25	47.5
0.50	72.7	0.50	91.4
1.00	115.3	1.00	140.0
2.00	124.7	2.00	150.4
8.00	125.8	—	—
24.00	126.1	—	—

вещества состава $PtCl_2(C_3H_7{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_3H_7)$, переходящего при нагревании в сухом виде или при недолгом кипячении с водой в желтый изомер, т. пл. 255°. Совершенно аналогичным вышеупомянутому путем нам удалось доказать, что красной модификации соответствует строение соли Магнуса, желтой — строение соли Пейроне. Анализ желтой мономерной модификации дал следующие результаты:

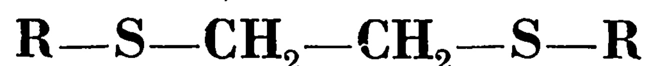
0.0442 г вещества дали 0.0194 г Pt
Найдено, %: Pt 43.9
$PtCl_2(C_3H_7{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_3H_7)$. Вычислено, %: Pt 44.0

Измерения проводимости для желтой модификации дали:

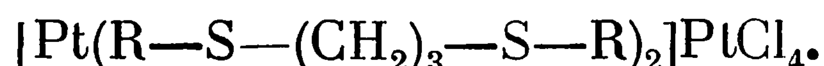
V = 500		
мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2(C_3H_7{-}S{-}CH_2{-}CH_2{-}S{-}C_3H_7)$	μ	
	непосредственно по изготовлении раствора	после 48 ч пребывания раствора при 25°
0	1.6	1.6
0.125	19.3	19.3
0.25	37.4	37.5
0.50	66.8	67.0
1.0	108.8	108.8
2.0	118.5	118.7

Чтобы установить, не изменяются ли с течением времени значения электропроводности, мы выдерживали все растворы в течение 48 ч. при 25° и затем вновь подвергали их измерению. Как видно из таблицы, между обеими колоннами чисел нет существенной разницы. Следовательно, равновесие восстанавливается во всяком случае довольно быстро.

Б. Производные 1,3-дитиогликолевых эфиров:



Как в ряду этиленового ряда, так и здесь при взаимодействии дитиоэфира с холодным разбавленным раствором K_2PtCl_4 прежде всего образуются димерные соединения коричнево-красной окраски. Но реакция идет довольно вяло и требует 2—3-часового встряхивания на машине. Как при соответствующих производных дитиоэтиленгликолевых эфиров, так и здесь при помощи хлорида I основания Рейзе доказано, что коричнево-красным веществам присуще строение



При нагревании красные вещества переходят в соответствующие желтые мономерные $[Pt(R—S—(CH_2)_3—S—R)Cl_2]$, которые в этом ряду отличаются сравнительно большой растворимостью в спирте и других органических растворителях.

1. Соответствующее диэтилдитиотриметиленгликолевому эфиру $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—CH_2—S—C_2H_5$ мономерное платиновое соединение[41] выделяется из горячей воды в виде довольно больших игл с т. пл. 135°. Чистота препарата проверена определением платины:

0.1408 г вещества дали 0.0638 г Pt
Найдено, %: Pt 45.33
$PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5$. Вычислено, %: Pt 45.31

V = 250		V = 500	
мол. дисульфида на 1 м[ол]. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5$	μ	мол. дисульфида на 1 м[ол]. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5$	μ
0	1.25	0	2.0
0.125	15.2	0.125	15.9
0.25	25.1	0.25	26.5
0.50	40.9	0.50	42.2
1.00	58.5	1.00	60.9
2.00	68.6	2.00	71.6

И в этом случае мы поставили специальные опыты, чтобы узнать, претерпевают ли значения проводимости с течением времени какие-либо изменения, но опять получен отрицательный результат, как видно из следующего сопоставления (см. таблицу на с. 438).

2. Соответствующее ди-*н*-пропилдитиотриметиленгликолевому эфиру $C_3H_7—S—(CH_2)_3—S—C_3H_7$ мономерное платиновое соединение выделяется из разбавленного спирта в виде неясно кристаллической массы с т. пл. 133°.

0.0998 г вещества дали 0.0424 г Pt
Найдено, %: Pt 42.48
$C_3H_7—S—(CH_2)_3—S—C_3H_7 \cdot PtCl_2$. Вычислено, %: Pt 42.52

---

[41] По данным И. Беневоленского, температура перехода димера в мономер около 93°.

$V = 250$		
мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5-S-(CH_2)_3-S-C_2H_5$	μ, измеренное непосредственно по изготовлении раствора	μ, измеренное после 24 ч стояния раствора при 25°
0	—	—
0.125	15.2	15.3
0.25	25.1	25.4
0.50	40.9	41.0
1.00	58.5	58.9
2.00	68.6	68.7

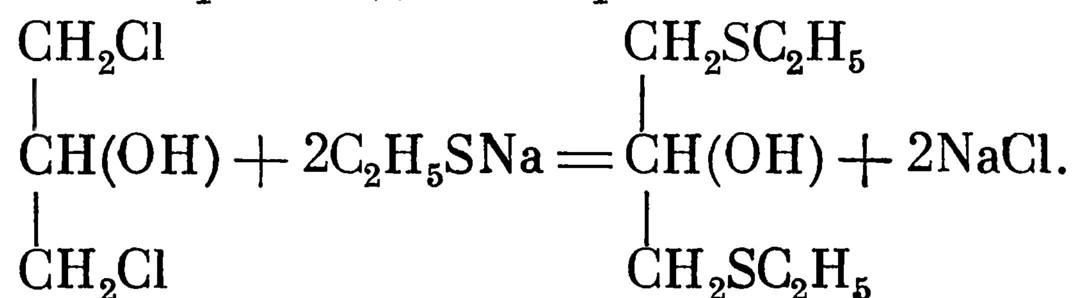
$V = 500$	
мол. дисульфида на 1 м[ол]. $PtCl_2 \cdot C_3H_7-S-(CH_2)_3-S-C_3H_7$	μ
0	2.0
0.125	16.1
0.25	25.8
0.50	41.4
1.0	58.5
2.0	69.0

3. Среди производных дитиотриметиленгликоля мы остановились еще на оксидиэтиловом эфире



$$C_2H_5-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-C_2H_5.$$

Это до сих пор неизвестное вещество получено нами взаимодействием α-дихлоргидрина с меркаптидом натрия:



$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2C_2H_5SNa = \begin{array}{l} CH_2SC_2H_5 \\ | \\ CH(OH) \\ | \\ CH_2SC_2H_5 \end{array} + 2NaCl.$$

Оно представляет собой бесцветную жидкость своеобразного запаха (грибов), кипящую при 143° при 16 мм, $d_4^{20}=1.0606$.

Анализ вещества дал:

0.0676 г вещества дали 0.1742 г $BaSO_4$
0.1012 г » » 0.2606 г $BaSO_4$
Найдено, %: S 35.40, 35.38
$C_7H_{16}OS_2$. Вычислено, %: S 35.58

Образование коричнево-красной димерной модификации в этом случае протекает довольно быстро; также и переход димера в мономер совершается легко (уже при 98°). Мономер выделяется из разбавленного спирта в виде игл с т. пл. 156°.

0.1202 г вещества дали 0.0524 г Pt
0.1628 г » » 0.1664 г $BaSO_4$

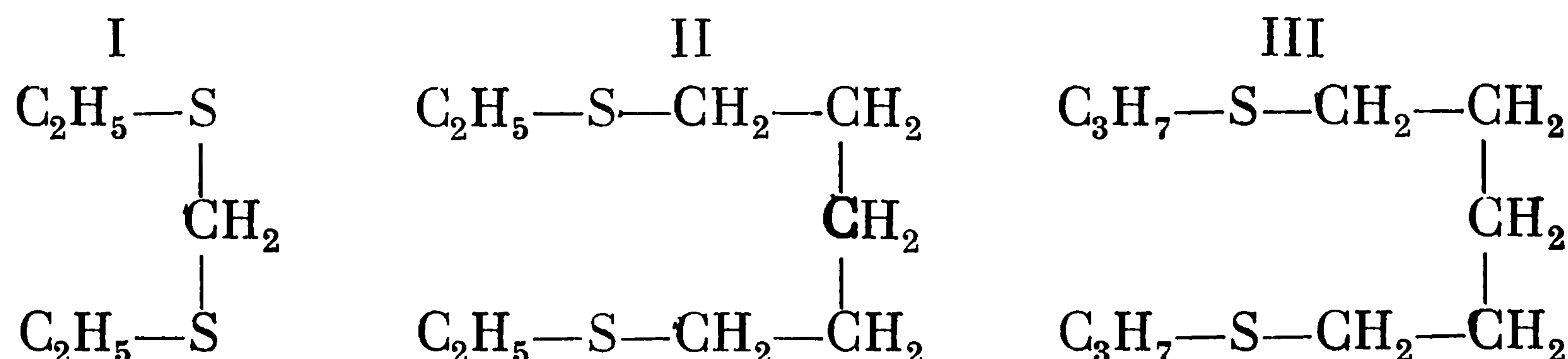
Найдено, %: Pt 43.59; S 14.04

$PtCl_2 \cdot C_2H_5-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-C_2H_5$. Вычислено, %: Pt 43.70; S 14.38

$V = 500$	
мол. дисульфида на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5-S-CH_2-CH(OH)-CH_2-S-C_2H_5$	μ
0	1.89
0.125	15.5
0.25	23.8
0.50	38.3
1.00	55.2
2.00	66.6

В. Производные 1,1- и 1,5-дитиогликолевых эфиров

Произведено несколько опытов с целью получения платиновых соединений следующих дитиоэфиров:



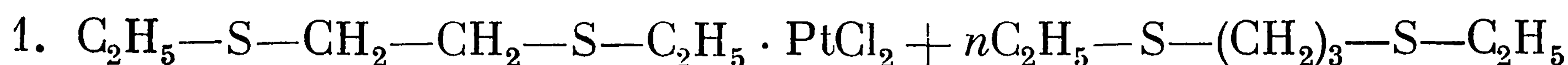
Результаты получились отрицательные в том смысле, что ни в одном случае не удалось получить соединений, аналитически чистых. Из дисульфидов II и III можно было получить обычным путем вещества шоколадного цвета, реагировавшие с хлоридом I основания Рейзе с образованием соли Магнуса и представляющие собой поэтому димерные формы. При нагревании они также переходили в изомеры, но нам и их не удавалось получить аналитически чистыми. Анализы неясно кристаллических препаратов всегда давали значительно меньшее содержание платины. (Например, соединение, соответствующее дисульфиду II, содержало Pt в %: 38.1, 41.4, 40.3 вместо теоретических 42.55).

С дитиоэфиром I реакция с раствором K_2PtCl_4 идет без образования красно-коричневого соединения. Образовалась полутвердая масса светло-желтого цвета, которая в главной своей части растворялась в хлороформе. При медленном испарении растворителя остается вещество в виде аморфного порошка, содержащее 47.2—47.4% Pt вместо теоретических 50.3% и не реагирующее с хлоридом I основания Рейзе.

Ввиду этих данных мы оставили попытки предпринять измерения проводимости этих заведомо нечистых препаратов. Но чтобы получить хотя бы приблизительное представление об относительной способности

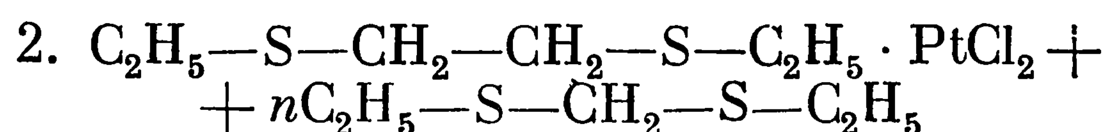
этих трех дисульфидов принимать участие в комплексообразовании, мы пытались получить в растворе комплексы из двух различных дисульфидов и в подобных системах измерить электропроводность. Мы руководствовались здесь данными Бломстранда, по которым подобные смешанные комплексные соединения, по крайней мере у органических моносульфидов, способны к существованию. Для сравнения мы изучили по этому способу и отношение диэтилдитиотриметиленгликолевого эфира.

Следующие комбинации были нами изучены:



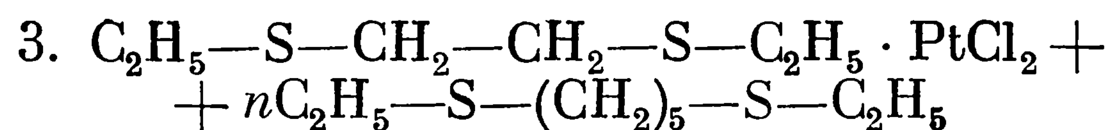
1. $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5 \cdot PtCl_2 + nC_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5$

$V = 500$	
мол. $C_2H_5—S—(CH_2)_3—S—C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5$	μ
0	2.00
0.125	16.7
0.25	28.1
0.50	45.5
1.00	67.9
2.00	80.2



2. $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5 \cdot PtCl_2 +$
$+ nC_2H_5—S—CH_2—S—C_2H_5$

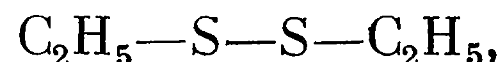
$V = 500$	
мол. $C_2H_5—S—CH_2—S—C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5$	μ
0	2.0
0.125	10.1
0.25	17.6
0.50	27.8
1.00	41.4
2.00	54.4



3. $C_2H_5—S—CH_2—CH_2—S—C_2H_5 \cdot PtCl_2 +$
$+ nC_2H_5—S—(CH_2)_5—S—C_2H_5$

$V = 500$	
мол. $C_2H_5—S—(CH_2)_5—S—C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5$	μ
0	2.0
0.125	19.0
0.25	33.0
0.50	50.2
1.00	66.1
2.00	72.7

4. Наконец, мы изучили еще отношение дисульфида[42]



$$C_2H_5—S—S—C_2H_5,$$

не относящегося, собственно говоря, к настоящим дитиоэфирам, к соединению $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5$.

$V = 500$	
мол. $C_2H_5—S—S—C_2H_5$ на 1 мол. $PtCl_2 \cdot C_2H_5—S—(CH_2)_2—S—C_2H_5$	μ
0	2.0
0.125	4.2
0.25	5.0
0.50	6.6
1.00	8.3
2.00	11.6

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сводя результаты всех вышеприведенных опытов, мы приходим к первому основному заключению, что всем исследованным здесь дитиоэфирам или дисульфидам свойственна способность к образованию комплексов с хлористой платиной, но что соответствующие соединения отличаются очень различной степенью устойчивости.

Прежде всего обращает на себя внимание тот факт, что только те дитиоэфиры (1,2 и 1,3), у которых атомы серы отделены друг от друга двумя или тремя углеродными атомами, реагируют нормальным образом, образуя с K_2PtCl_4 красные димерные вещества, превращением которых легко можно получить в совершенно чистом состоянии желтоокрашенные мономерные формы. Из остальных дисульфидов только 1,5-дитиоэфиры способны к образованию красных димерных форм, но ни в одном случае не удалось получить однородных мономерных модификаций. Эти результаты очень напоминают те наблюдения, которые несколько лет тому назад были сделаны для соединений органических диаминов с сукцинимидом никеля и меди.

Из этих соединений только те оказались совершенно однородными, которые происходили от 1,2- и отчасти от 1,3-диаминов. Напротив, 1,4- и 1,5-диамины[43] образовали только аморфные продукты изменчивого состава. Что эти явления объясняются неодинаковой устойчивостью колец с различным числом членов, об этом говорилось уже во введении.

Что же специально касается результатов измерений электропроводности, то следует отметить следующее.

---

[42] Соединение реагирует с K_2PtCl_4 с образованием желто-красного масла, из которого нельзя было получить сколько-нибудь аналитически чистого препарата.

[43] Ber., 1906, **39**, 3199; Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906 г.

Соединения, которые отвечают общей формуле $[PtS''Cl_2]$, т. е. мономерные, показывают, все без исключения, в разбавленном метиловоспиртовом растворе совершенно незначительные числа молекулярной электропроводности, показывают, следовательно, отношение, находящееся в полном согласии с теорией Вернера.

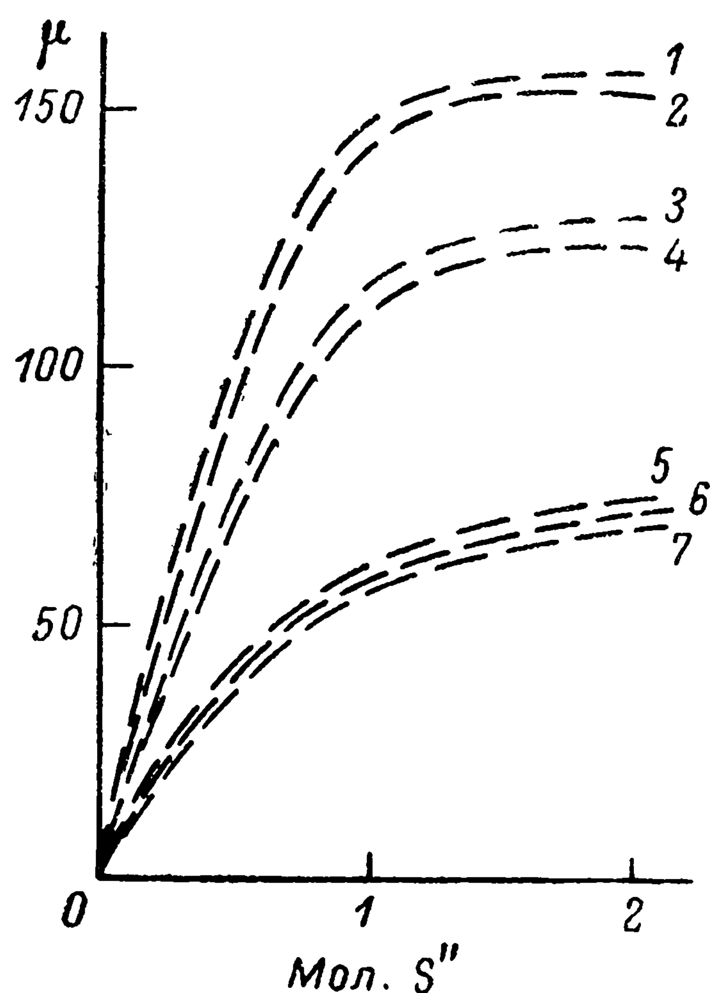


Рис. 1.

1 — $S'' = CH_3S(CH_2)_2SCH_3$, $V=1500$;
2 — $S'' = C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5$, $V=1500$;
3 — $S'' = C_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5$, $V=500$;
4 — $S'' = C_3H_7S(CH_2)_3SC_2H_5$, $V=500$;
5 — $S'' = C_2H_5S(CH_2)_3SC_2H_5$, $V=500$;
6 — $S'' = C_3H_7S(CH_2)_3SC_3H_7$, $V=500$;
7 — $S'' = C_2H_5SCH_2CHOHCH_2SC_2H_5$, $V=500$.

При постепенном прибавлении соответствующего дисульфида к такому еле проводящему раствору, электропроводность быстро возрастает, очевидно, стремясь к определенному пределу. И здесь координационная теория находит себе полное подтверждение.

Рассматривая эти соотношения на рис. 1 для случая диэтилдитиоэтиленгликолевого эфира, мы видим, что соответствующие кривые круто поднимаются до прибавления 1 мол. дисульфида, чтобы затем перейти в более пологую часть. Соотношение 1 мол. S'' к 1 мол. $[PtS''Cl_2]$ отвечает как раз образованию соединения $[Pt2S'']Cl_2$, в котором оба атома хлора должны быть ионогенны.

Из рис. 1 мы далее видим, что проводимость для одного и того же соединения сильно возрастает с разбавлением при одинаковых количествах прибавленного дисульфида, вероятно, вследствие развивающейся электролитической диссоциации.

С другой стороны, природа радикалов R дисульфида



$$R—S—(CH_2)_2—S—R$$

также играет известную роль, так как значения проводимости с возрастанием веса соответствующих групп немного понижаются. Соответственно этому кривая пропилового соединения (при одинаковом разбавлении) лежит немного ниже таковой этилового соединения, а эта в свою очередь немного ниже кривой метилового соединения. Однако проявляющиеся здесь различия так незначительны, что все кривые, соответствующие 1,2-дитиоэфирам, при равных разбавлениях можно считать приблизительно одинакового положения.

Совершенно подобным же образом ведут себя производные 1,3-дитиоэфиров, ибо и здесь все кривые ($V=500$) лежат прямо друг около друга, в частности, кривая пропилового соединения немного ниже кривой этилового. Но в данном случае подъем кривой не такой крутой, как у 1,2-ди-

сульфидов, причем здесь предельное значение проводимости даже при содержании в растворе 2 мол. S″ на 1 мол. [PtS″Cl_2] во всяком случае еще не достигнуто.

Но особенно следует подчеркнуть, что кривые 1,2-дитиоэфиров при равных разбавлениях лежат значительно выше кривых 1,3-дитиоэфиров.

Принимая во внимание, что относительная высота кривых, или абсолютные значения молекулярной электропроводности, при постоянном разбавлении и определенном соотношении содержания в растворе соединений [PtS″Cl_2] и S″, по всей вероятности, обусловливаются главным образом способностью дисульфида присоединяться к первоначальному непроводящему соединению, то мы можем только что перечисленные различия между отношением 1,2- и 1,3-дитиоэфиров объяснить тем, что соединениям 1,3-дитиоэфиров присуща меньшая устойчивость, что находится в непосредственной связи с упомянутым в начале этой статьи отношением некоторых никелевых и медных солей к различным дисульфидам. В том же смысле можно объяснить и данные, полученные для смешанных комплексов. Может быть, это является немного смелой попыткой — на основании существующего фактического материала решить, насколько мы вправе говорить здесь действительно об образовании смешанных комплексных соединений, потому что при этом, по всей вероятности, происходит отчасти взаимное замещение различных дисульфидов.

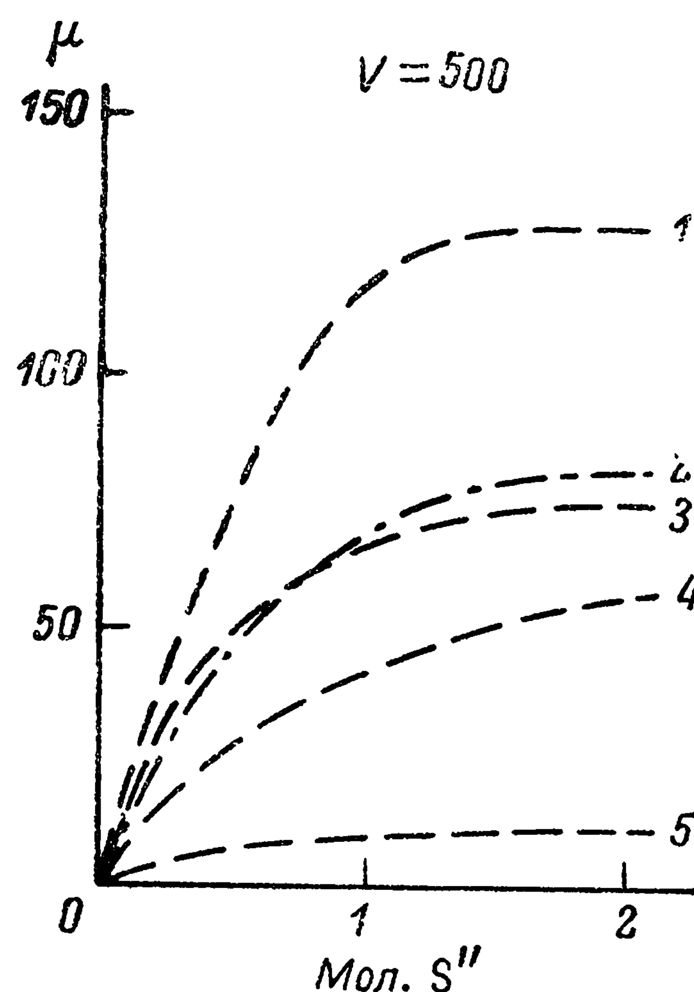


Рис. 2.

1 — [$PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2$]+ + $nC_5H_2S(CH_2)_2SC_2H_5$;
2 — [$PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2$] + + $nC_2H_5S(CH_2)_3SC_2H_5$;
3 — [$PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2$] + + $nC_2H_5S(CH_2)_5SC_2H_5$;
4 — [$PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2$]+ + $nC_2H_5SCH_2SC_2H_5$;
5 — [$PtC_2H_5S(CH_2)_2SC_2H_5Cl_2$]+ + $nC_2H_5S_2C_2H_5$.

Но насколько мы можем вывести из общего вида и относительного положения отдельных кривых (рис. 2), 1,2-дитиоэфирам присуща максимальная тенденция к образованию комплексных соединений [Pt2S″]Cl_2. Затем в нисходящем порядке следуют 1,3-, 1,4- и 1,1-дитиоэфиры и дисульфиды с атомами серы, связанными непосредственно друг с другом.

Заканчивая эту статью, мы позволим себе резюмировать главные результаты этого исследования в виде следующих четырех основных положений.

1. Предпринятыми измерениями электропроводности в метиловоспиртовой среде получены значения проводимости для различных комплексных соединений, образуемых дитиоэфирами общего состава R—S—$(CH_2)_n$—S—R с хлористой платиной.

2. Оказалось, что соединения $[PtS''Cl_2]$ почти совершенно не проводят электрического тока, но что проводимость по мере дальнейшего прибавления S'' быстро возрастает. Одновременно происходит переход к типу $[Pt2S'']Cl_2$.

3. При обсуждении различных кривых проводимости выведено заключение, что наибольшая степень устойчивости присуща комплексным соединениям, образованным 1,2-дитиоэфирами. Менее устойчивы соответствующие производные 1,3- и 1,5-дитиоэфиров. Наименьшая способность к комплексообразованию приходится на долю 1,1-дитиоэфиров и в особенности дисульфидов R—S—S—R.

4. Все приведенные в этом исследовании факты находятся в полном согласии с координационной теорией Вернера.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ [44]

Моносульфидные соединения платины близко аналогичны металлоаммиачным соединениям. Но при всей аналогии изомерия платиносульфидных комплексов отличается значительно меньшей устойчивостью и отчетливостью. Для двухвалентной платины в аммиачном ряду известны следующие четыре типа соединений:

I. $[PtaX_3]Me$; II. $[Pt2aX_2]$; III. $[Pt3aX]X$; IV. $[Pt4a]X_2$.

Среди платиносульфидных же соединений были известны и точно установлены соединения $[Pt2S'X_2]$, соответствующие II типу, и лишь некоторые указания на существование соединений IV типа $[Pt4S']X_2$ в виде растворов, отличавшихся крайней непрочностью.

Для соединений II типа, отличающихся устойчивостью, было установлено почти для всех случаев существование 2 изомеров: α и β при условии X=Cl, и в одном только случае еще третий изомер γ, при $S'=(CH_3)_2S$. Но изомерия совсем исчезает, когда в соединениях $[Pt2S'X_2]$ X=Br, I, NO_2, NO_3, SO_4 или когда двухвалентная Pt (например, в $Pt \cdot 2S' \cdot X_2$) переходит в четырехвалентную (например, в $Pt \cdot 2S' \cdot X_4$); последнее относится и к соединениям смешанного типа $[PtX_2R'_2SR''_2S]$, хотя они не твердо индивидуализированы.

Это в общих чертах все, что было известно по классическим работам Бломстранда, Класона и их учеников в этом отделе из области комплексных соединений. Обратимся теперь к тому, что сделано здесь Л. А. Чугаевым и его школой.

Твердо и точно установлено существование и строение соединений, соответствующих IV типу $[Pt4a]X_2$, благодаря открытию нового ряда соединений PtX_2 с дитиоэфирами, обладающих большей устойчивостью и совершенно аналогичных по своим свойствам и строению соответствующим соединениям платины с диаминами. В этом ряду попутно открыто и установлено явление полимерии и существование (при X=Cl, Br,

[44] Общие выводы написаны Э. Х. Фрицманом. — *Прим. ред.*

NO_2) во всех случаях двух форм: димерной и мономерной. Димер общей формулы [Pt2S'']PtX_4 является первым продуктом взаимодействия S'' с K_2PtX_4 и аналогом зеленой соли Магнуса [$Pt4NH_3$]$PtCl_4$ и отличается характерными признаками: красным цветом и нерастворимостью; мономер общей формулы [PtS''X_2] отличается постоянным характерным желтым цветом и большей или меньшей растворимостью. Установлено, что обычно димер при нагревании до определенной температуры переходит в мономер с различной легкостью в зависимости от природы радикала S'' и природы кислотного остатка X (наибольшая при C_2H_5—S—CH=CH—S—C_2H_5, наименьшая при NO_2). Далее установлено, что мономеры существуют в одной модификации и что изомерия здесь отсутствует вследствие циклического строения этих соединений; по теории Вернера, здесь возможна только одна *цис*-конфигурация. Подробно разработаны методы и условия получения и синтеза обеих форм.

Кроме того, выработаны химические методы определения строения этих соединений. Найден реактив на комплексные анионы $[PtCl_4]^{--}$ и $[PtCl_6]^{--}$ в лице хлорида I основания Рейзе, причем образуется характерная зеленая соль Магнуса и реактив на комплексные катионы $[Pt4S']^{++}$ и $[Pt2S'']^{++}$ в лице пикрата натрия, причем образуется характерный желтый хорошо кристаллизующийся пикрат; при этом остаток пикриновой кислоты легко вступает только во внешнюю сферу, что является очень ценным свойством. Благодаря открытию этих реакций впервые было ясно формулировано строение γ-изомера, как первого и единственного полимерного представителя среди моносульфидных платиновых соединений [Pt2S'Cl_2]; по отношению к последним он является типичным димером строения [Pt4S']$PtCl_4$, аналогом соли Магнуса, с теми же типичными признаками: красным цветом, нерастворимостью и способностью переходить в желтый растворимый мономер обеих модификаций α и β. Установлено также, что пикриновая кислота является реагентом и на комплексные катионы $[Me6a]^{n+}$ и $[Me4a]^{m+}$.

Открыт новый ряд соединений PtX_2 с полисульфидами; в частности, для тетрасульфидов установлено существование двух типов: ненасыщенного $PtCl_2$·S'''' и насыщенного S''''·$2PtCl_2$.

Кроме того, явления полимерии открыты и для соединений четырехвалентной платины. Получавшиеся до сих пор действием галоидов на [Pt2S'X_2] соединения представляют собой соединения общего состава [Pt2S'X_4], в которых Pt четырехвалентна. Но при взаимодействии K_2PtX_6 с S' и S'' образуются димерные формы: [Pt4S']PtX_6 и [Pt2S'']PtX_6, содержащие в катионе двухвалентную, в анионе — четырехвалентную платину. Для моносульфидных димеров установлена интересная интрамолекулярная перегруппировка с образованием двух соединений, соответственно валентностям обоих атомов Pt в молекуле: [Pt^{II}2S'X_2] и [Pt^{IV}2S'X_4]; при этом попутно открыта реакция на анион $[PtCl_6]^{--}$ с хлоридом I основания Рейзе. Наконец, установлено, что палладий дает только соединения, отвечающие мономерному типу: [Pd2S'X_2] и [PdS''X_2].

Разработан и физический метод определения структуры платиново-сульфидных соединений — путем определения молекулярной электропроводности. Главная заслуга заключается в чрезвычайно удачном выборе растворителя, а именно метилового спирта, достоинства которого заключаются в том, что в нем растворимо большинство платиновосульфидных комплексных соединений и что он не искажает истинных значений молекулярной электропроводности. Этим методом определенно установлено существование в ряду платиновых соединений электролита $[Pt4S']Cl_2$, существующего только в растворе вследствие большой неустойчивости, и полное отсутствие его в ряду палладиевых соединений. Аналогичным путем доказано существование электролита общей формулы $[Pt2S'']Cl_2$. Наконец, этот метод впервые нашел себе применение и для определения степени устойчивости комплексных соединений кольчатого строения и степени способности различных дисульфидов к комплексообразованию.

Охватывая все эти вкратце приведенные главнейшие результаты, достигнутые в этом отделе обширной области комплексных соединений Л. А. Чугаевым и его учениками, и сравнивая их с таковыми Бломстранда, Класона и учеников, мы без преувеличения можем сказать, что достижения Л. Чугаева в этом отделе превосходят достижения всех его предшественников. Он не только открыл новые ряды соединений, но и открыл ряд интереснейших явлений полимерии, выработал изящную методику химического определения строения полимеров, разработал и расширил применение физического метода определения структуры комплексных соединений путем электропроводности. Его руководящей звездой при всех его работах в этой области была координационная теория Вернера, в которую он горячо верил и которую не менее горячо защищал от всяких нападок. И она оправдала эту веру, дав такие плодотворные и ценные результаты. Во всяком случае, мы можем утверждать, что если эта теория и не соответствует абсолютной истине, то она все-таки является одним из самых крупных этапов к ней в области комплексных соединений, подобно тому как периодический закон Д. И. Менделеева был одним из самых крупных этапов на длинном вековом пути к познанию природы химических элементов.

ПРИЛОЖЕНИЯ

КОММЕНТАРИИ

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(*Докторская диссертация*)

(К с. 114). По существу, эти мысли являются одной из первых формулировок понятия конкретной функционально-аналитической группировки в органической молекуле. Таким образом, уже в докторской диссертации Л. А. Чугаевым был намечен путь решения одной из наиболее важных проблем аналитической химии — проблемы аналитического центра органической молекулы. Эта идея развивалась Л. А. Чугаевым в последующих работах (см., например, статью 5). Она легла в основу работ многих авторов по синтезу, исследованию и аналитическому применению органических реагентов. Эти работы, так же как фундаментальные исследования в области дальнейшего развития теории действия органических реагентов, особенно успешно развиваются в Советском Союзе в течение последних трех десятилетий. В развитие данной области большой вклад внесли И. П. Алимарин, А. К. Бабко, Ю. А. Золотов, В. И. Кузнецов, Л. М. Кульберг, В. А. Назаренко, С. Б. Саввин, И. В. Тананаев, а также ряд зарубежных химиков — Р. Белчер, Г. Ирвинг, Ф. Файгль, Г. Шварценбах и др.

Функционально-аналитическая группировка диоксимов, предложенная Чугаевым, оказалась настолько ценной в аналитическом отношении, что по синтезу аналогов этих реагентов, обладающих дополнительными ценными свойствами, продолжаются работы и до сего времени. В серии работ В. М. Пешковой и других авторов описаны новые ценные реагенты на никель и кобальт — α-бензилдиоксим и α-фурилдиоксим.

Развитие идей Чугаева относительно функционально-аналитических группировок позволило вывести ряд теоретических закономерностей (работы И. П. Алимарина, В. И. Кузнецова, С. Б. Саввина и др.) и на их основе синтезировать новые органические реагенты. Так, было замечено, что функционально-аналитические группы характерны прежде всего для тех элементов, которые легко образуют простейшие соединения с органическими веществами, имеющими в своем составе атомы и группы атомов, которые входят в функционально-аналитическую ячейку реагентов. Так, например, элементы группы платины склонны образовывать

соединения с сероводородом и другими неорганическими веществами, содержащими сульфидную серу. Поэтому и реагенты, содержащие в составе функционально-аналитической группировки гетероциклическую серу, являются прекрасными реагентами на элементы группы платины.

Идеи Чугаева относительно функционально-аналитических группировок используются не только при синтезе органических реагентов, но и в смежных областях. Большое значение получили в последнее время полимерные, нерастворимые в воде хелатообразующие сорбенты, хелатные смолы, ткани и другие ионообменные материалы. Принцип получения этих материалов заключается в введении в полимерную матрицу различных функционально-аналитических групп. Очень часто практически это осуществляется взаимодействием полимерного материала, имеющего активные группы, с обычными органическими монореагентами, в которые предварительно вводятся также активные группы. Таким образом получают как бы полимерный, нерастворимый в воде реагент. Он имеет ту особенность, что все известные закономерности для монореагентов могут быть перенесены на этот полимерный реагент.

Таким образом, открывается возможность направленного синтеза полимерных материалов, которые позволяют, например, избирательно концентрировать микроэлементы при очистке природных и промышленных вод, извлекать редкие элементы в технологических процессах (например, извлечение протактиния из урановых руд на смоле, содержащей функционально-аналитические группы, характерные для арсеназо III), осуществлять тонкое разделение элементов, что может быть использовано для очистки веществ или для анализа. Большие работы в этом направлении ведутся в ГЕОХИ АН СССР в лаборатории органических реагентов. Работы последних лет суммированы в обзоре: Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б. Хелатные сорбенты в аналитической химии. — ЖАХ, 1971, 26, 2172.

(К с. 128). В настоящее время имеется огромный экспериментальный материал, который количественными данными подтверждает «правило циклов». Например, в обзорной статье: Schwarzenbach G. — Helv. Chim. Acta., 1952, 35, 2344 — на большом числе примеров показано, что константы образования комплексов различных металлов с бидентатными лигандами значительно выше констант образования комплексов с монодентатными лигандами. Разность логарифмов констант образования (устойчивости) комплексов с полидентатными и близкими по природе монодентатными лигандами Шварценбах назвал «хелатным эффектом».

(К с. 134). Яркая иллюстрация правила циклов Чугаева была получена при взаимодействии дитиоэфиров $RS(CH_2)_nSR$ с хлоропалладитом калия. Установлено, что замыкание циклов с образованием комплексов $[PdRS(CH_2)_nSRCl_2]$ происходит при $n=2$ и 3. В этом случае получаются соединения с пяти- и шестичленным циклом. При $n=1$ или 4 происходит образование соединений полимерной структуры, в которых тиоэфиры предпочитают образовывать связи не с тем же самым, а с двумя различ-

ными атомами палладия (Кукушкин Ю. Н., Власова Р. А., Кондратов Е. А., Коновалов Л. В. — Коорд. химия, 1977, 3, 619).

Правило циклов Чугаева оказывается действенным в координационных соединениях почти всех элементов. Больше того, развитие координационной химии актиноидных элементов выявило своеобразие его проявления. Не останавливаясь на причинах этого, укажем лишь, что, к примеру, координация уранил-ионом лигандов в плоскости, нормальной оси O→U—O, сопровождается резким возрастанием устойчивости четырех- и даже трехчленных циклов. Характерный ряд по возрастанию устойчивости циклов в соединениях уранила дают следующие лиганды: $C_2O_4(CH_2)^{2-} < C_2O_4^{2-} < CO_3^{2-} < O_2^{2-}$. В этом ряду переход от малонат-иона к пероксо-иону приводит к весьма существенному увеличению прочности соединений уранила, содержащих четырех- и трехчленные циклы ацидолигандов. Этот же ряд устойчивости ацидолигандов характерен для тория (IV). Такое своеобразие проявления правила циклов Л. А. Чугаева дают не только актиноидные, но также лантаноидные элементы.

Статья 2

О НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНОГО *l*-ПРОПИЛЕНДИАМИНА

(К с. 158) Л. А. Чугаеву принадлежит серия классических работ по исследованию оптически активных органических соединений. (См.: Чугаев Л. А. Избр. тр. Т. II. М., 1955). При сравнении оптической активности различных веществ Л. А. Чугаев в качестве константы выбрал не удельное, а молекулярное вращение. Анализ значений молекулярных вращений соединений, входящих в гомологический ряд, позволил Л. А. Чугаеву сформулировать два важных правила (Ber., 1898, [31], 360, 1775): 1) принцип постоянства молекулярного вращения в гомологических рядах; 2) принцип положения вводимого заместителя.

В области оптически деятельных комплексных соединений Л. А. Чугаевым были опубликованы лишь две работы с В. Соколовым (статьи 2 и 4). В дальнейшем это направление исследований в нашей стране получило развитие в работах И. И. Черняева с сотрудниками, и в первую очередь с О. Н. Адриановой.

Статья 5

О СОЕДИНЕНИЯХ, ВЫЗЫВАЮЩИХ БИУРЕТОВУЮ РЕАКЦИЮ

(К с. 172). Л. А. Чугаевым была опубликована серия работ из семи статей под общим названием «Исследование в области комплексных соединений»: I. «Комплексные соединения органических имидов», опубликованная в ЖРФХО, 1907, 39, 1262, представляет собой главу I док-

торской диссертации; II. «О соединениях, вызывающих биуретовую реакцию», опубликованная в ЖРФХО, 1909, 41, 166; III. «Металлические соединения α-диоксиминов», опубликованная в ЖРФХО, 1909, 41, 184, является главой II докторской диссертации; IV. «О некоторых условиях образования комплексных соединений металлоаммиачного типа», опубликованная в ЖРФХО, 1909, 41, 253, является главой III докторской диссертации. Статьи V, VI, VII см. на с. 172, 189, 208 соответственно наст. изд.

Статья 10

КРАТКИЙ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОТЧЕТ О РАБОТАХ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

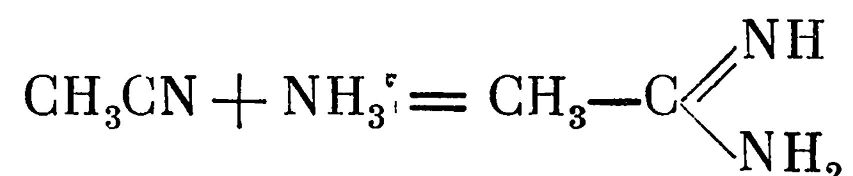
(К с. 241). Впервые статья была опубликована в издании Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений имени Х. С. Леденцова (Москва, 1913).

Общество содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова было организовано на средства, оставленные для этой цели Христофором Семеновичем Леденцовым (1842—1907 гг.). Общество было открыто проф. Московского университета Н. А. Умовым 24 февраля 1909 г. и просуществовало до 1918 г. Основная задача Общества заключалась в содействии новым исследованиям в области опытных наук, изобретениям и усовершенствованиям в области техники. В состав Общества входило много видных ученых того времени, в том числе В. Р. Вильямс, Н.Д. Зелинский, И. А. Тищенко, Л. А. Чугаев, Н. А. Шилов и др. В число почетных членов были избраны Н. Е. Жуковский, И. И. Мечников, К. А. Тимирязев, Н. А. Умов и С. А. Федоров. Последний был председателем Общества. За все время существования Общества (1909—1918 гг.) печатным органом его был журнал «Временник» (1910—1917 гг.). Общество периодически отпускало средства на научные командировки за границу, на расширение и организацию научных лабораторий. Для характеристики значения деятельности Общества достаточно сказать, что на средства Общества была организована физическая лаборатория П. Н. Лебедева, оказана помощь в проведении научных работ И. П. Павлову, Л. А. Чугаеву также были отпущены средства, которые позволили ему значительно расширить исследования над комплексными соединениями металлов платиновой группы (см.: Чугаев Л. А. Избр. тр. Т. 1. М., 1954, с. 629).

Статья 13

О ДВУХ РЯДАХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ, ОТВЕЧАЮЩИХ КООРДИНАЦИОННОМУ ЧИСЛУ ШЕСТЬ

(К с. 267). Эта работа приковала внимание химиков более чем на 40 лет. Природа комплекса платины (II) с «лишними» молекулами аммиака представляла принципиальный интерес. Правильное решение этого вопроса было дано А. А. Гринбергом и Х. И. Гильденгершелем (Изв. сектора платины АН СССР, 1951, **26**, 115). Они высказали мысль, что «лишние» молекулы аммиака связаны не с атомом платины, а с координированными молекулами нитрила по реакции



$$CH_3CN + NH_3 = CH_3-C{\overset{NH}{\underset{NH_2}{\lessgtr}}}$$

Взаимодействие свободных нитрилов с аммиаком с образованием амидинов происходит в жестких условиях. Однако внутри комплекса платины (II) оно протекает очень легко. Предположение А. А. Гринберга и Х. И. Гильденгершеля нашло полное подтверждение в следующих работах: Головня В. А., Ни Цзя-цзянь. — ЖНХ, 1961, **6**, 131; Харитонов Ю. Я., Ни Цзя-цзянь, Бабаева А. В. — ЖНХ, 1962, **7**, 997; 1963, **8**, 34.

Статья 17

О НАЗНАЧЕНИИ И ЗАДАЧАХ ИНСТИТУТА ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(К с. 281). Через два года после организации Института по изучению платины и других благородных металлов Л. А. Чугаевым был основан журнал «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов». Первый выпуск этого журнала вышел в 1920 г.

В 1934 г. Институт по изучению платины и других благородных металлов наряду с Лабораторией общей химии и Институтом физико-химического анализа были объединены в Институт общей и неорганической химии Академии наук СССР. Поэтому с 13 выпуска (1936 г.) журнал был переименован в «Известия сектора платины и других благородных металлов ИОНХ АН СССР».

В период с 1920 по 1955 г. вышло 32 выпуска журнала. Он отражал как теоретические, так и прикладные аспекты химии этих металлов, а также способствовал координации исследований в наиболее перспективных направлениях.

Совершенно естественно, что журнал открывался статьей Л. А. Чугаева «О назначении и задачах Института по изучению платины и других

благородных металлов», где были четко сформулированы задачи молодого научного учреждения. (Впервые статья была опубликована в ЖРФХО, 1919, 51, вып. 3—6, 183).

Несмотря на то что Л. А. Чугаев руководил Институтом по изучению платины и других благородных металлов всего четыре года, он сам смог внести решающий вклад в выполнение поставленных задач. Родоначальник координационной химии в России, он создал школу химиков-комплексников, труды которой в области координационной химии платиновых металлов явились научным фундаментом советской платиновой промышленности. Тем самым Л. А. Чугаев решил первую практическую задачу, которую он поставил перед Институтом. Академики И. И. Черняев и А. А. Гринберг, члены-корреспонденты АН СССР В. В. Лебединский и Н. К. Пшеницын, доктора химических наук О. Е. Звягинцев, А. М. Рубинштейн, А. В. Бабаева, А. Д. Гельман, В. А. Головня и многие другие ученики Л. А. Чугаева и ученики его учеников плодотворно трудились в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, который перенял эстафету Института платины. Научное руководство этой областью исследований по праву взял на себя после Л. А. Чугаева его талантливый ученик И. И. Черняев.

Развитие теоретических исследований по координационной химии платиновых металлов — главная задача, выдвинутая Л. А. Чугаевым перед Институтом платины, решалась успешно. Уже в 1926 г. И. И. Черняев открыл закономерность трансвлияния, плодотворность которой быстро сказалась на работах по синтезу координационных соединений платиновых металлов сложного состава. В 1976 г. в Советском Союзе и за рубежом широко было отмечено 50-летие этой в высшей степени важной для координационной химии закономерности, которая явилась путеводной звездой для химиков, развивающих область координационной химии платиновых металлов.

Становление и развитие отечественной платиновой промышленности проходило при научном руководстве и личном участии И. И. Черняева. Он создал оригинальный метод аффинажа платины, позволяющей получать ее высокой степени чистоты и с большим выходом. Уже в 1938 г. И. И. Черняев использовал этот метод в промышленной практике. Он разработал и внедрил в промышленность методы получения металлического осмия из осмиевой кислоты, чистого осмия, рутения, метод извлечения благородных металлов из бедных отходов аффинажных заводов.

В. В. Лебединскому было поручено проведение работ в области химии комплексных соединений родий и иридия. На основании теоретических исследований В. В. Лебединским был разработан и внедрен в промышленность метод получения родия. Впоследствии он предложил также метод получения спектрально чистого родия. В. В. Лебединский принимал активное участие в разработке методов анализа шлиховой платины, шламов и других промышленных продуктов. Больших успехов в разработке методов анализа благородных металлов достиг другой ученик

Л. А. Чугаева — Н. К. Пшеницын. Им также был разработан и внедрен в промышленность метод получения чистого иридия.

При анализе работы чугаевской научной школы бросается в глаза согласованность и четкая координация исследований: И. И. Черняев внедрил в промышленность методы получения платины, палладия, рутения и осмия; В. В. Лебединский — родия, а Н. К. Пшеницын — иридия. Можно с полным основанием заявить, что под научным руководством И. И. Черняева и при его непосредственном участии советская школа химиков-комплексников с честью выполнила существенные задачи, поставленные Л. А. Чугаевым, — разработать новые тонкие методы аффинажа платиновых металлов и методы извлечения их из бедных руд, а также разработать и усовершенствовать методы химического анализа промышленных и природных продуктов, содержащих платиновые металлы.

Весьма актуально и в наши дни звучат слова Л. А. Чугаева о важности разрабатывать методы нанесения пленок платиновых металлов, особенно из платины, иридия, родия, для экономного и целесообразного их использования в технике. Такие методы успешно разрабатываются, в том числе и в Институте общей и неорганической химии АН СССР, основателем которого, наравне с Н. С. Курнаковым, по праву можно назвать и Л. А. Чугаева.

Статья 18

ИССЛЕДОВАНИЕ НАД КОМПЛЕКСНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ПЛАТИНЫ

(К с. 291). Под этим общим заголовком Л. А. Чугаевым с сотрудниками было опубликовано в «Известиях Института платины и других благородных металлов» шесть статей. Можно считать, что эти работы явились началом широкого развития в нашей стране исследований по химии платины и ее спутников. (Впервые статьи были опубликованы в ЖРФХО (см. примечание на с. 291 наст. изд.).

II. О гидроксиламиновых соединениях платины

(К с. 307). В дальнейшем эти работы Л. А. Чугаева были продолжены и развиты И. И. Черняевым. Изучение поведения смешанных аммиачно-гидроксиламиновых нитрохлоридов платины дало возможность И. И. Черняеву подметить различную подвижность внутрисферных заместителей в зависимости от химической природы и от их взаимного расположения и сформулировать на основе этого закономерность трансвлияния (Изв. Ин-та по изучению платины, 1926, 4, 243; Чугаев Л. А. Избр. тр. Т. I. М., 1954, с. 632).

III. О некоторых молекулярных перегруппировках, наблюдаемых в ряду комплексных соединений платины

(К с. 326). Л. А. Чугаев в сравнительно немногочисленных фактах смог увидеть широко распространенное явление. В настоящее время на огромном числе разнообразных соединений показано, что платиновые комплексы $[PtL_4][PtX_4]$, палладиевые соединения $[PdL_4][PdX_4]$ и смешанные платинапалладиевые соединения $[PtL_4][PdX_4]$ и $[PdL_4][PtX_4]$ при нагревании превращаются в соединения неэлектролитного типа $[PtL_2X_2]$ и $[PdL_2X_2]$. (См.: Кукушкин Ю. Н. — В кн.: Реакционная способность координационных соединений. М., 1976, с. 133).

IV. Новый способ получения солей хлоро- и бромо-платотриамминового ряда (солей ряда Клеве)

(К с. 338). Эта работа является одной из первых в области изучения реакционной способности координированных лигандов. В настоящее время этой проблемой занимаются многие лаборатории различных стран мира. Гидролиз координированных изонитрилов и алкилирование внутрисферных цианидных ионов Л. А. Чугаев изучал уже в 1914 г. (см. статью 12).

Статья 19

О КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ СУЛЬФИДАМИ

(К с. 356). После преждевременной и неожиданной кончины Л. А. Чугаева в его архиве осталось много незавершенных статей, заметок и дневников учеников. Один из ближайших сотрудников Л. А. Чугаева — Э. Х. Фрицман составил обзор под общим заголовком «О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами» и опубликовал его в Изв. Ин-та платины, 1926, 4, 55. В него вошли не только ранее не опубликованные материалы, но и отдельные статьи, опубликованные в иностранных журналах. Обзор охватывает исследования на данную тему, выполненные Л. А. Чугаевым с 1908 по 1922 гг.

Н. М. Жаворонков

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ ЛЬВА АЛЕКСАНДРОВИЧА ЧУГАЕВА

Лев Александрович Чугаев прожил очень короткую, но исключительно плодотворную научную жизнь. Свершенного им хватило бы для увековечивания имен нескольких ученых. Выдающихся ученых часто сравнивают со звездами различной величины. Л. А. Чугаева можно скорее сравнить с близко пролетевшей кометой, впечатлением о которой долго будут делиться очевидцы, а затем те, кто слышал очевидцев.

Всемирную известность получила созданная Л. А. Чугаевым научная школа. Одной из причин, привлекавших к Л. А. Чугаеву молодых людей, были его выдающиеся качества педагога. Как никто другой, он быстро заинтересовывал и увлекал наукой своих учеников. Его основным педагогическим методом был личный пример. До сих пор не перестает поражать широкая и разносторонняя деятельность Л. А. Чугаева, его необыкновенная работоспособность, его страстность и увлеченность наукой.

В 1903 г. Л. А. Чугаев защищает магистерскую диссертацию на тему «Исследования в области терпенов и камфоры». Членами Ученого совета физико-математического факультета Московского университета было отмечено, что по научному значению диссертация вполне соответствует требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям. Однако по существовавшим в то время традициям ученый не мог быть сразу удостоен степени доктора, минуя представления диссертации на степень магистра. После большого успеха магистерской диссертации, выход в свет которой вывел его в число наиболее выдающихся исследователей химии терпенов, Лев Александрович вдруг резко меняет основное направление своих интересов. После 1903 г. начинается его увлечение новой областью химии — химией комплексных соединений. Научным подвигом можно назвать предвидение Л. А. Чугаевым на заре создания координационной теории А. Вернера ее значения и развитие ее в своих трудах.

В 1893 г. А. Вернер показал, что фактором, определяющим строение координационных соединений, является не валентность атома металла, а число групп любого характера, которые могут быть присоединены непосредственно к центральному атому, т. е. его координационное число. Идеи А. Вернера, как известно, встретили сопротивление со стороны ряда видных химиков того времени. В России в лице Л. А. Чугаева они нашли благодатную почву для развития.

В 1904 г. Л. А. Чугаев выступил с докладом о металлоаммиачных производных сукцинимида [1]. Это было его первое выступление с ре-

зультатами исследований по комплексным соединениям. Удивляет и поражает то, что уже в 1906 г. Лев Александрович опубликовал большую монографию «Исследования в области комплексных соединений» [2]. Эта работа была в том же году представлена и успешно защищена в качестве докторской диссертации на физико-математическом факультете Московского университета. Кажется невероятным, что за 2—3 года можно выполнить такое большое экспериментальное исследование, которое к тому же являлось отражением самых передовых идей в этой новой области химии. Именно в этой работе было впервые сформулировано правило циклов и открыта новая чувствительная реакция диметилглиоксима на никель.

В начале 1908 г. Л. А. Чугаев принял приглашение Петербургского университета занять кафедру неорганической химии, которую до этого возглавлял Д. И. Менделеев, а затем Д. П. Коновалов. В Петербурге главными объектами исследования становятся платиновые металлы. Самые яркие представители чугаевской школы: академики В. Г. Хлопин, И. И. Черняев, А. А. Гринберг, чл.-корр. АН СССР В. В. Лебединский, Н. К. Пшеницын, профессора Э. Х. Фрицман, С. Е. Красиков и др. — как ученые сложились при исследовании химии платиновых металлов.

Менялось учреждение, менялся город, менялось направление исследований, однако оставался все тот же режим работы, ее ритм и темп. О режиме работы Льва Александровича академик В. Н. Ипатьев писал следущее: «Начиная свою научную деятельность с 10—11 часов утра, большей частью с лекции, он оставался в лаборатории до самого позднего вечера, до 7—8 часов, когда после нескольких напоминаний заставляли прийти домой обедать. Передохнув не более часа, он шел опять в лабораторию, если не было заседаний, к 12 часам возвращался домой и, напившись чаю, шел в кабинет и тут, среди любимых книг и журналов, он приступал к изучению литературы и обдумывал новые темы и задачи будущих исследований. И это продолжалось до 4—5 часов утра. Бывало просидишь у него вечер до 11—12 часов и идешь домой спать, а Лев Александрович начинает свою научную работу» [3, с. 12].

Один из организаторов опытного завода Института прикладной химии Б. К. Климов писал: «Живо интересуясь судьбой и всеми работами Опытного завода, Лев Александрович часто приходил по утрам к нам на Ватный остров и обходил со мной отделения завода, вникая во все детали шедших производств. . . Я припоминаю весну 1922 г. Придя ранее обыкновенного к нам на завод и после обычного обхода, уже прощаясь со мною, он как бы обронил: „Я сегодня еще почти не ложился спать, ужасно легко работалось всю ночь, до самой зари, а сейчас пришел к вам несколько освежиться“» [3, с. 86].

Следует отметить, что благоприятные условия для исследований Л. А. Чугаева были подготовлены трудами ряда выдающихся русских химиков. Начало исследованиям по комплексным соединениям в России было положено в конце XVIII в. работами А. А. Мусина-Пушкина, ко-

торый выделил и описал «тройные» соединения — хлороплатинаты натрия, бария и магния [4]; ему же принадлежит открытие хромовых квасцов и разработка способов получения вольфрамовокислого натрия. Известными работами П. Р. Багратиона [5], П. Евреинова [6], К. Н. Раевского [7], А. И. Базарова [8], Ф. В. Вильма [9] и особенно К. К. Клауса [10] был также внесен существенный вклад в изучение комплексных соединений.

Само представление о комплексных соединениях как особом классе сложных неорганических соединений сложилось под непосредственным влиянием теории химического строения А. М. Бутлерова. В 1890 г. В. А. Кистяковский [11] предложил способ исследования комплексных соединений путем измерения электропроводности их растворов. Этот метод впоследствии широко использовали А. Вернер и Миолати [12].

Для развития координационно-химических представлений в России огромное значение имели также исследования в этой области Д. И. Менделеева [13], А. М. Бутлерова [14, с. 335—380], Н. С. Курнакова [15, с. 7—106], Ф.М. Флавицкого [16], Н. А. Морозова [17], В. В. Курилова [18], Б. Н. Меншуткина [19], В. А. Плотникова [20]. Работы В. А. Плотникова по изучению комплексообразования в неводных растворах положили начало созданию киевской школы химиков, занимающихся вопросами комплексных соединений.

Масштабы и значение трудов Л. А. Чугаева были правильно оценены уже при жизни ученого. Труды эти не устарели и не потеряли глубочайшего смысла и в наши дни. Л. А. Чугаевым выполнено свыше четырехсот работ, свидетельствующих о широчайшем кругозоре и редкой эрудиции исследователя.

Л. А. Чугаев был отличным организатором, педагогом и общественным деятелем. Биографы и современники ученого отмечали его исключительное дарование как лектора. Систематические курсы лекций он читал в Московском высшем техническом училище (1903—1907 гг., органическая и неорганическая химия), в Петербургском университете (1908—1922 гг., неорганическая химия), в Петербургском технологическом институте (1909—1919 гг., органическая химия). Л. А. Чугаев часто выступал с докладами научного и научно-популярного характера в различных обществах и учреждениях. Не только знание материала, подбор интересных фактов, ясность мысли, широта постановки вопросов, смелые прогнозы, но и особый талант в передаче своих знаний аудитории характеризуют его лекции и доклады.

В одной из своих лекций Л. А. Чугаев говорил: «. . . мы еще мало знаем о пределе упрощения вещества, но еще меньше знаем о пределах его усложнения» [21, с. 46]. Это было сказано в 1909 г., когда химики еще не достигли тех успехов в изучении явлений изомеризации и полимеризации, которые ныне указывают на беспредельно широкие горизонты использования в практике свойств хотя бы органических полимеров и изомеров. Тогда еще было недостаточно примеров усложнения состава молекул за счет комплексообразования вплоть до сверхкомплексов, по-

лимерных сочетаний и мостиковых комплексных соединений, π-комплексов и т. п. Но и в то время Л. А. Чугаев уже говорил не только о «подражании живой природе», но и во многих случаях об «оставлении ее позади» [21, с. 46]. Его предположения подтвердились в последующие десятилетия.

Л. А. Чугаев неоднократно в своих работах подчеркивал взаимосвязь науки и техники: «Химия. . . является теоретическим базисом всего. . . технического образования» и далее: «без прогресса в науке не может быть и прогресса в области техники» [21, с. 52]. Л. А. Чугаев считал раздел синтетической химии одним из важнейших. Он отмечал огромную роль таких факторов, способствующих химическим реакциям, как температура, давление, влияние растворителей, катализ и др.

Особенно широкий размах исследования Л. А. Чугаева получили после Великой Октябрьской революции, когда под его руководством был создан Институт по изучению платины и других благородных металлов (1917—1918 гг.). В задачу Института входили не только проведение научно-исследовательских работ, но и изыскание путей эффективного извлечения платиновых металлов (и золота) как из природного сырья, так и из металлургических шлаков и отходов. Одновременно им были подняты вопросы о создании методов анализа шлиховой платины, получении новых сплавов, улучшении способов разделения платиноидов друг от друга и от сопутствующих им примесей и многие другие.

Л. А. Чугаев активно работал в созданной в 1915 г. Комиссии по изучению естественных производительных сил страны (КЕПС). Он занимался вопросами организации отечественной промышленности по выпуску благородных металлов из отечественного сырья. Следует отметить, что до первой мировой войны (1914 г.) на Урале добывалось почти 90% мировой продукции сырой платины, однако разделение платиноидов и их аффинаж в самой России почти не проводили. В то время Л. А. Чугаев с горечью говорил о том, что промышленность по получению платиновых металлов «едва существует».

В конце 1919 г. по предложению группы петроградских ученых-химиков был создан Институт прикладной химии. Л. А. Чугаев был назначен директором опытного завода института и руководителем двух лабораторий, тематически весьма отдаленных друг от друга: в одной — разрабатывались методы гальванического покрытия металлических изделий платиной, извлечение иридия и родия из осмистого иридия и т. п., а в другой — способы получения из белого фосфора красного и создавались технологические схемы процесса в заводских масштабах. Вскоре Совет Института доложил Госплану, что продукция, выпускаемая опытным заводом, может с успехом покрыть всю потребность в фосфоре для спичечной промышленности. Опытный завод ГИПХа был любимым детищем Л. А. Чугаева. Там проводились укрупненные испытания методов, разработанных в лабораториях (например, электрохимического способа синтеза бертолетовой соли, выделение магния и металлического натрия при электролизе их солей и др.) [22].

Оригинальным и плодотворным был стиль работы Л. А. Чугаева. Он рассматривал проблему и решал ее не с одной точки зрения, как бы заманчиво она ни выглядела, а всесторонне. Например, Л. А. Чугаев исследовал циклообразующие лиганды. Эта проблема интересна хотя бы тем, что синтез соответствующих комплексных соединений сыграл весьма положительную роль в поддержке воззрений А. Вернера. Именно опытами по образованию центральными атомами циклов с такими лигандами удалось обогатить химию изомерными комплексными соединениями, обнаружить явления оптической активности. Основываясь на этих исследованиях, Л. А. Чугаев провел серию работ по измерениям спектров поглощения комплексных соединений, эта область науки до него не разрабатывалась никем. Однако Л. А. Чугаев не ограничился этим. Ряд исследований, проведенных Л. А. Чугаевым по изучению комплексных соединений с циклообразующими лигандами, позволили ему вывести правило, известное теперь как «правило циклов Чугаева». На основании проведенных исследований Л. А. Чугаев описал механизм реакции солей никеля, платины, палладия и железа с диметилглиоксимом. Аналитическая чувствительность этих реакций завоевала себе широкое признание, а диметилглиоксим до сих пор известен как «реактив Чугаева».

Анализируя развитие исследований в области координационной химии, можно сказать, что с 1934 г., с момента объединения Института по изучению платины и других благородных металлов, созданного Л. А. Чугаевым, Института физико-химического анализа, организованного Н. С. Курнаковым, и химической лаборатории Академии наук, основанной М. В. Ломоносовым, в единый Институт общей и неорганической химии АН СССР и переезда его в Москву образовалось два центра чугаевской школы координационной химии: московский, во главе которого встал И. И. Черняев, и ленинградский, возглавляемый А. А. Гринбергом.

Из набросков планов работ Л. А. Чугаева видно, что постоянной темой его размышлений был вопрос о направлении реакций замещения во внутренней сфере комплексных соединений. В частности, об этом можно судить по записям Л. А. Чугаева, касающимся выяснения различий в химическом поведении *цис-* и *транс-*изомерных диаминов двухвалентной платины. В них он указывал на различие в способности к замещению координированных лигандов в зависимости от геометрической конфигурации соединений.

И. И. Черняев, начав научную работу под руководством Л. А. Чугаева по изучению гидроксиламиновых соединений двухвалентной платины, основное внимание сосредоточил на выявлении закономерностей внутрисферного замещения лигандов в комплексных соединениях. Уже в 1926 г. он формулирует закономерность трансвлияния, известную теперь как «*транс-*эффект Черняева». Открытие И. И. Черняева, по существу, поставило на научную основу направленный синтез координационных соединений платиновых металлов. Был установлен ряд лигандов, взаимнозамещаемых в *транс-*положении [23, с. 340] (здесь важно в первую очередь не абсолютное значение, а порядок относительного

изменения *транс*-активности лигандов), который позволяет определить направление реакций замещения в координационных соединениях и условия их проведения, т. е. составляет основу направленного синтеза координационных соединений двух- и четырехвалентной платины, двухвалентного палладия, трехвалентных иридия, родия и некоторых других металлов.

Открытая И. И. Черняевым закономерность трансвлияния явилась тем началом, на основе которого были получены обширные ряды подобных соединений, в частности, появилась возможность синтезировать впервые ряд геометрических и зеркальных изомеров четырехвалентной платины, как, например, «граневые» триамины (соединения, в которых все три молекулы амина расположены на одной грани вернеровского октаэдра), *цис*-тетрамины (оптически деятельные соединения платины, содержащие только один этилендиаминовый цикл в молекуле), а также соединения с пятью и шестью различными заместителями во внутренней сфере [24]. Широко известен, например, путь синтеза пяти возможных изомеров динитродихлородиаминоплатины (IV), предложенный И. И. Черняевым и Г. С. Муравейской [25]. Дальнейшее изучение соединений этого типа привело к разработке метода получения спектрально чистой платины.

В 1958 г. А. А. Гринбергом и Ю. Н. Кукушкиным [26] было установлено, что подвижность лигандов в комплексных соединениях платины (II) зависит не только от природы лиганда, находящегося в *транс*-положении, но и от *цис*-расположенного лиганда. Тем самым был обнаружен *цис*-эффект в координационных соединениях платины. Действие «*цис*-эффекта Гринберга—Кукушкина» было прослежено на большом числе примеров, при этом оказалось, что его проявление обычно менее сильно, чем трансвлияние.

В работах Л. А. Чугаева и его учеников был развит новый подход к исследованию реакционной способности комплексов, установлена ее зависимость не только от природы центрального атома и характера связи, но и относительного расположения лигандов во внутренней сфере, т. е. заложены основы одного из важных направлений в координационной химии — исследования взаимного влияния лигандов. В последнее время изучение этой проблемы расширилось. К. Б. Яцимирский указал на так называемое ненаправленное влияние лигандов [27]. Ю. А. Буслаев с сотрудниками предложил модель взаимного влияния лигандов в гексакоординационных комплексах переходных элементов, содержащих кратную связь металл—лиганд. Ю. А. Буслаевым и сотрудниками был открыт *цис*-эффект в реакциях замещения монооксосоединений некоторых переходных элементов [28].

В первые годы существования Института по изучению платины и других благородных металлов, когда Л. А. Чугаев и его немногочисленные ученики и сотрудники вплотную начали исследования по химии комплексных соединений металлов платиновой группы, координационная теория считалась далеко не бесспорной, и надо было иметь научное чутье, чтобы на основе этой теории отстаивать результаты эксперименталь-

ных наблюдений. Первых исследователей волновали не только чисто научные результаты опытов. В статье, опубликованной в первом номере журнала «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», вышедшем в свет в 1920 г., Л. А. Чугаев писал: «Больцман, знаменитый физик, однажды заметил, что самая практическая вещь на свете — это верная теория. Несколько перефразируя эти слова, мы скажем, что самая практическая вещь — это хорошее научное исследование. . . Мы исходим из того, что каждый научно обоснованный вывод, каждый точно установленный факт, касающийся химии платиновых металлов, рано или поздно будет иметь свой практический эквивалент, принесет свою долю пользы в деле технического использования этих металлов. Синтез многочисленных комплексных соединений платиноидов, золота и серебра и изучение их свойств привели к возможности их разделения и аффинажа» [42, с. 480].

Исследования реакций внутрисферных замещений лигандов и окислительно-восстановительных реакций в комплексных соединениях платиноидов, проведенные Л. А. Чугаевым и блестяще продолженные его учениками, позволили не только обнаружить закономерности, о которых шла речь выше, но также разработать методы разделения и аффинажа всех платиновых металлов и получения их в чистом виде.

После кончины Л. А. Чугаева в 1922 г. исследования по разработке методов извлечения платиновых металлов из шлихов, а позднее и из промышленных продуктов переработки сульфидных медно-никелевых руд, а также работы по аффинажу платиновых металлов возглавил И. И. Черняев. Ему с сотрудниками принадлежит заслуга в разработке и внедрении в производство новых методов аффинажа платины, получение чистых осмия и рутения. И. И. Черняевым также был разработан метод получения платины и палладия высокой степени чистоты.

Дальнейшее развитие химии комплексных соединений родия и иридия после Л. А. Чугаева взял на себя В. В. Лебединский. В этом направлении он с сотрудниками добился больших успехов. На основании теоретических исследований В. В. Лебединским был разработан и внедрен в промышленность метод получения родия, а впоследствии и метод получения спектрально чистого родия. Он принимал также участие в разработке методов анализа шлиховой платины, шламов и других промышленных продуктов.

Наибольшие успехи в разработке методов анализа благородных металлов были достигнуты другим учеником Л. А. Чугаева — Н. К. Пшеницыным. По существу с 1936 г. он возглавил эти работы в нашей стране. Разработки включали как применение новых органических реагентов, так и физико-химических методов, таких как потенциометрия, полярография, колориметрия. Кроме аналитических исследований, Н. К. Пшеницыным был разработан и внедрен в промышленность метод получения чистого иридия.

Систематические исследования окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений, проведенные А. А. Гринбергом, позво-

лили ему сформулировать ряд обобщающих выводов и разработать методы количественного определения платины и иридия.

И. И. Черняев, А. А. Гринберг, В. В. Лебединский, Н. К. Пшеницын, О. Е. Звягинцев, В. А. Головня, А. М. Рубинштейн, А. В. Бабаева — далеко не полный перечень имен выдающихся и оригинальных ученых, чей труд в области координационной химии платиновых металлов позволил создать мощную промышленность драгоценных металлов в нашей стране.

Л. А. Чугаев живо интересовался работами по изучению радиоактивности [3, с. 137; 29, 30]. Хотя им не было опубликовано собственных исследований по химии радиоактивных элементов, архивные документы показывают, что исследования урана он проводил с разных точек зрения [31]. Кроме того, им была опубликована статья, посвященная теории спинтарископа [32].

Интерес Л. А. Чугаева к радиоактивности не мог не передаться его ученикам. Вероятно, не случайно академик В. И. Вернадский привлек к работе в созданной им Радиологической лаборатории ученика Л. А. Чугаева — В. Г. Хлопина. С 1915 г. работы по радиоактивности стали основным направлением научной деятельности В. Г. Хлопина. Труды академика В. Г. Хлопина — одного из создателей советской радиохимии и радиевой промышленности, хорошо известны в нашей стране и за рубежом.

В 1939 г. ученик Л. А. Чугаева А. А. Гринберг и Ф. М. Филинов [33, с. 168] одними из первых применили радиоактивные атомы для исследования реакций изотопного обмена лигандов в комплексных соединениях. Л. А. Чугаев уже в начале нашего века сумел увидеть большое будущее этой области химии. Показательно, что именно в Институте общей и неорганической химии АН СССР, одним из основателей которого был Л. А. Чугаев, его учениками под руководством И. И. Черняева плодотворно продолжались работы не только по координационной химии платиновых металлов, составившие славу и гордость Института и всей чугаевской школы химиков, но и проводились исследования координационной химии некоторых актиноидов и осколочных элементов. Были проведены большие исследования по химии урана и тория, а также таких осколочных элементов, как цирконий, рутений и др. В результате была впервые установлена применимость координационной теории к соединениям актиноидных элементов. На примере комплексных соединений урана показано существование генетических рядов таких комплексов, выявлены характерные свойства актиноидных элементов как комплексообразователей — переменность их координационного числа и наличие предела его изменений, развиты теоретические представления об электронном строении группы уранила и ее аналогов [34]. Открыта закономерность замещения лигандов в соединениях уранила [34—36]. Работы И. И. Черняева, В. А. Головни, Г. В. Эллерта, Р. Н. Щелокова, М. Е. Дяткиной и других исследователей явились основополагающими в этой области.

Исследования в области координационных соединений уранила, четырехвалентных урана и тория и других элементов привели не только к выявлению закономерности реакций внутрисферного замещения, но также к получению большого числа новых комплексных соединений и сыграли определяющую роль в быстром решении химических проблем атомной энергетики и обосновании технологических процессов, используемых в радиохимической промышленности. Существенный вклад в развитие координационно-химических представлений в химию актиноидных элементов и практическое их использование внесли О. Е. Звягинцев, А. М. Рубинштейн, В. М. Вдовенко, А. Д. Гельман, В. Г. Кузнецов, В. П. Марков, А. К. Молодкин и многие другие советские химики.

В большом объеме научных исследований Л. А. Чугаева особо необходимо выделить результаты изучения им путей синтеза пентамминов четырехвалентной платины [37], по решению IV Менделеевского съезда в 1925 г. названных «солями Чугаева». Отсутствие пентамминов в ряду аммиакатов четырехвалентной платины давало противникам координационной теории некоторые основания для нападок на нее. Однако исследования позволили Л. А. Чугаеву открыть помимо пентамминов неизвестные до того времени соединения, образующиеся при действии щелочи на хлор- или бромпентаммины, хлор- или бромамидотетраммины. В результате была открыта амидо-реакция, которая имела важное значение в разработке протолитической теории кислот и оснований и дала основу для развития теории кислотно-основных свойств комплексных соединений.

На основании открытой Л. А. Чугаевым реакции превращения пентаммина платины в амидотетраммин А. А. Гринберг [33] развил стройную теорию кислотно-основных свойств комплексных соединений. Эта теория устанавливает взаимосвязь кислотных свойств с зарядом центрального иона, зарядом комплексного иона, геометрическим строением комплекса и т. д. Она дает возможность успешно предсказывать свойства еще не изученных соединений. Одним из важных направлений работ А. А. Гринберга и его школы явились обширные исследования цис-транс-влияния на кислотно-основные свойства координированных молекул воды, аммиака, гидроксиламина и других лигандов [38]. Здесь необходимо отметить, что Л. А. Чугаев, особенно в последние годы жизни, проявлял большой интерес к комплексным соединением с серосодержащими лигандами.

Как теперь установлено, органические сульфиды и сульфоксиды, будучи π-акцепторами электронов, оказывают сильное влияние на свойства соединений. Исследования в этом направлении, плодотворно развивающиеся под руководством Ю. Н. Кукушкина, явились существенным вкладом в теорию кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств координационных соединений.

Л. А. Чугаев уделял большое внимание нитрильным и изонитрильным соединениям платиновых металлов. Вместе с В. В. Лебединским им был открыт [39] новый класс координационных соединений двухвалентной

платины, названных позднее «аномальными аммиачно-нитрильными соединениями». До начала исследований Л. А. Чугаева сведения о комплексных соединениях двухвалентной платины с нитрилами ограничивались, пожалуй, двумя работами А. Рамберга [40] и К. Гофмана и Г. Бугге [41]. Последние синтезировали дихлородиацетонитрилплатину при взаимодействии хлороплатинита калия с ацетонитрилом. Л. А. Чугаев и В. В. Лебединский не только получили другое соединение такого же состава, отличающееся по свойствам от комплекса К. Гофмана и Г. Бугге, но при последовательном действии на комплексы аммиака и соляной кислоты показали, что полученное ими соединение и комплекс К. Гофмана и Г. Бугге представляют собой соответственно *транс*- и *цис*-изомеры. При этом они установили, что оба изомера обладают способностью присоединять по четыре молекулы аммиака на один атом платины с образованием комплексов, в которых на один атом двухвалентной платины содержалось шесть нейтральных молекул (вместо четырех) — две молекулы ацетонитрила и четыре молекулы аммиака.

Следует отметить, что Л. А. Чугаев, будучи убежденным сторонником представлений А. Вернера, вместе с тем не был слепым последователем координационной теории, но вносил в ее развитие свои взгляды, более доверяя фактам, чем самым соблазнительным теоретическим представлениям [42]. В работе об «аномальных» аммиачнонитрильных соединениях двухвалентной платины [39] Л. А. Чугаев писал: «Обычно принимают, что комплексные производные двухвалентной платины всегда отвечают координационному числу четыре, тогда как соединения, отвечающие четырехвалентной платине, обычно характеризуются координационным числом шесть. Однако это правило не может рассматриваться как общее».

Л. А. Чугаев предположил, что в «аномальных» аммиачно-нитрильных комплексах двухвалентной платины последняя имеет координационное число, равное четырем, а не шести. Однако для получения соответствующих экспериментальных доказательств потребовалось примерно еще 45 лет. Вплоть до 1961 г. среди исследователей не было единого мнения о строении «аномальных» комплексов, открытых впервые Л. А. Чугаевым и В. В. Лебединским.

После обнаружения «аномальных» аммиачнонитрильных комплексов двухвалентной платины эти исследования были продолжены одним из учеников Л. А. Чугаева В. В. Лебединским совместно с В. А. Головней [43, 44], которые значительно расширили круг известных комплексов, относящихся к типу «аномальных», и показали, что роль молекул аммиака могут играть и амины. В. В. Лебединский и В. А. Головня на основании изучения реакций «аномальных» аминонитрильных комплексов двухвалентной платины в растворах показали [43], что «лишние» (сверх координационного числа четыре для двухвалентной платины) молекулы аммиака или аминов связаны во внутренней сфере не непосредственно с атомом платины, а каким-то образом с молекулами нитрилов, так что координационное число двухвалентной платины по-прежнему равно четырем. Этой же точки зрения придерживался И. И. Черняев.

Оставалось тем не менее неясным, каким образом молекулы аммиака связаны с молекулами нитрилов во внутренней сфере комплексов до тех пор, пока в 1951 г. А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель [45] не высказали предположения о том, что при взаимодействии «лишних» молекул аммиака или амина с молекулами нитрилов во внутренней сфере образуются амидины.

Экспериментально это было подтверждено Ю. Я. Харитоновым [46—48]. Оказалось, что «аномальные» комплексы вообще не содержат нитрилов, а содержат, как и предполагали А. А. Гринберг и Х. И. Гильденгершель, продукты их взаимодействия — амидины. Последние связаны с атомом платины монодентатно — через атомы азота аминогрупп. По-видимому, при образовании амидинов не происходит разрыва связи платина—азот нитрила, а амин реагирует с нитрилом непосредственно во внутренней сфере комплекса.

Несколько позже появилась работа Стефенсона [49], который на основании уточненных структурных данных отказался от первоначально предложенной структуры [50] и пришел к тем же результатам, которые были получены из анализа ИК спектров поглощения Ю. Я. Харитоновым [46].

Следует отметить, что постановкой задачи по изучению взаимодействия координационных соединений с нитрилами и изонитрилами Л. А. Чугаев не только определил большую проблему, но и развил одно из кардинальных направлений координационной химии — область реакций координированных лигандов.

Общеизвестен огромный вклад Л. А. Чугаева в развитие стереохимии. Он установил основные закономерности изменения оптической деятельности в гомологических и изомерных рядах соединений — «принцип положения» и вытекающий из него «принцип постоянства молекулярного вращения». Плодотворными были его исследования явлений аномальной дисперсии оптического вращения. Он одним из первых установил глубокую связь между электронным спектром поглощения и оптической активностью химических соединений. На примере соединений платины с оптически активным пропилендиамином [51, 52] Л. А. Чугаев показал влияние координации на изменение оптической деятельности оптически активных соединений, установил, что природа неактивных лигандов и внешнесферных ионов не оказывает заметного влияния на величину вращательной способности комплексов.

Исследованиями оптической активности и электронных спектров комплексных соединений Л. А. Чугаев по существу заложил основы спектрохимии координационных соединений, получившей дальнейшее развитие в трудах его учеников.

Созданное А. Вернером и Л. А. Чугаевым учение о стереохимии комплексных соединений легло в основу нового научного направления — применения органических реагентов для анализа минеральных веществ. К тому времени уже была известна способность некоторых органических соединений (α-нитрозо-β-нафтола, формальдоксима и др.) взаимодействовать с от-

дельными элементами. Но все работы в этой области были единичными результатами разрозненных наблюдений. Научные исследования, начатые Л. А. Чугаевым, непосредственно связаны с практикой, которая поставила перед наукой большие задачи. Новое научное направление было подготовлено развитием органической химии и первыми успехами химии комплексных соединений. Заслуга Л. А. Чугаева состоит в том, что он не только оценил значение органических реагентов в анализе неорганических веществ и выполнил первые законченные исследования, но и наметил теоретические основы этой области знания.

Л. А. Чугаев предложил ряд новых органических реагентов, детально изучил их свойства и в ряде случаев объяснил механизм реакций, лежащих в основе их действия. Такие реагенты, как диметилглиоксим для определения никеля, железа и платины, тиомочевина — для определения осмия и проведения ряда качественных реакций на Pt, Pd, Os и Ir, не потеряли до нашего времени своего практического значения [53]. Эти исследования легли в основу работ многих отечественных и зарубежных ученых. Л. А. Чугаева по праву можно назвать пионером в области применения органических реагентов в химическом анализе, так как только после его работ по комплексным соединениям с α-диоксимами это направление в аналитической химии получило большое развитие в мировой науке. Одним из первых Л. А. Чугаев сформулировал понятие конкретной функционально-аналитической группировки.

Работы советских ученых, развивающих идеи Л. А. Чугаева, привели в последние годы к созданию уникальных реагентов, обладающих специфичностью действия к отдельным элементам, высокой чувствительностью и другими ценными аналитическими свойствами, позволяющими использовать их в автоматических схемах при контроле производства, для анализа полупроводников, расщепляющихся материалов, лунного грунта и многих других объектов. В качестве примера можно привести реагент арсеназо III, синтезированный в 1959 г., который с высокой чувствительностью и избирательностью позволяет определять (до одной сотой микрограмма) уран, торий, цирконий, гафний, редкоземельные и другие элементы. Механизм этих реакций, так же как и в случае диметилглиоксима, заключается в образовании внутрикомплексных соединений. Вопросам строения реагентов и комплексов, природе цветных реакций и их механизму в последние годы уделяется особенно большое внимание [54—57].

Можно сказать, что Л. А. Чугаев одним из первых начал исследование термических превращений комплексных соединений в твердой фазе. В работе с Н. К. Пшеницыным он высказал мысль, что термическое превращение комплексов типа соли Магнуса $[PtL_4][PtCl_4]$ в соединения неэлектролитного типа $[PtL_2Cl_2]$ является «довольно общей» реакцией [58]. Позднее термическую устойчивость соединений платины исследовали А. А. Гринберг и Б. В. Птицын [59]. После создания Н. С. Курнаковым пирометра А. В. Николаев в ИОНХ АН СССР провел систематические исследования термических превращений комплексов платины и палладия

[60, 61]. Однако количественные исследования в этом направлении стали возможными лишь после создания дериватографов. В настоящее время систематические исследования термических превращений координационных соединений проводятся в Новосибирске В. А. Логвиненко, в Москве — Л. К. Шубочкиным [62] и в Ленинграде Ю. Н. Кукушкиным [63].

Интенсивно развиваются также исследования комплексообразования в связи с широким внедрением в промышленность гидрометаллургических, экстракционных и ионообменных процессов, эффективность которых определяется уровнем знания химии комплексных соединений извлекаемого элемента. Следует отметить, что первые исследования по изучению комплексообразования применительно к очистке водорода и азотоводородной смеси от окиси углерода абсорбцией растворами комплексных аммиачных солей одновалентной меди были выполнены автором статьи в тридцатых годах [64—66].

Успехи координационной химии весьма существенны, а ее возможности практически беспредельны. Большинство элементов периодической системы Д. И. Менделеева в той или иной степени способны к реакциям комплексообразования. Если же учесть, что роль лигандов могут выполнять атомы, молекулы или ионы как неорганического, так и органического характера, включая макромолекулы, то станет ясным, что число комплексных соединений и разнообразие их свойств практически не имеет предела. Безграничные возможности координационной химии, все более четко определяемые трудами больших научных коллективов, позволяют по-новому определить ее место в химической науке.

В процессе развития химия претерпела глубокую дифференциацию с выделением многочисленных самостоятельных областей: органической, неорганической, физической, аналитической химии и др. В наше время наряду с дифференциацией идет процесс интеграции этих областей в единую химию, основой которой является координационная химия. Роль и значение координационной химии возрастают не только в области химической науки, но и в области ее практического применения.

Перед современной координационной химией стоят задачи расширения исследований с учетом новых идей, а также физико-химических и физических методов, появившихся в последнее время. При этом прежде всего необходимо развивать направление синтеза новых соединений, включающего получение комплексов с необычными лигандами на основе реакций замещения, синтез с использованием реакций координированных лигандов, получение соединений элементов в необычных степенях окисления, изучение соединений с большими координационными числами и т. д.

В развитии координационной химии сегодня особенно значимо проявляется тенденция, начало которой было положено трудами Л. А. Чугаева, — это исследование влияния координации на реакционную способность лигандов. Химиков все больше и больше интересуют лиганды органического характера, которые в результате комплексообразования с ионами переходных металлов легко поддаются окислению, гидрирова-

нию, карбонилированию и т. д. Следует назвать работы в области металлокомплексного гомогенного катализа, который помимо огромной практической важности имеет решающее значение в теоретической трактовке каталитических процессов, в том числе и процессов гетерогенного катализа.

В 1957—1969 гг. в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР Я. К. Сыркиным и И. И. Моисеевым были выполнены исследования по синтезу олефиновых π-комплексов палладия, изучены кинетика и механизм их образования. Эта работа вызвала большое число исследований по гомогенному катализу и легла в основу прогрессивного промышленного метода получения винилацетата из этилена.

Область изучения влияния координации переходных металлов на реакционную способность органических молекул развивается особенно интенсивно [67—71]. Достигнутые успехи позволили известному английскому ученому Найхольму заявить на XIII Международной конференции по координационной химии в ПНР в 1970 г., что, по его мнению, к 1980 г. 80% продукции органических веществ, выпускаемых промышленностью, будет производиться с использованием координационных соединений.

Координация с ионами переходных металлов оказывает активирующее действие не только на органические, но и на неорганические молекулы, причем достигнутые успехи в этой области могут иметь революционизирующее влияние на промышленность неорганического синтеза. Уже сейчас можно отметить большие результаты работ по комплексохимической фиксации молекулярного азота, выполненные М. Е. Вольпиным [72, 73], А. Д. Алленом [74], А. Е. Шиловым [75, 76], Дж. Чаттом [77] и др.

Заслуга Л. А. Чугаева определяется не только научным наследием и созданной им школой химиков-комплексников, развивших его идеи, но и тем огромным влиянием его учения, которое способствовало развитию координационной химии в нашей стране.

Ученые ленинградского и московского центров координационной химии, явившиеся прямыми преемниками и продолжателями дела Л. А. Чугаева, в свою очередь, оказали плодотворное влияние на развитие научных исследований по координационной химии в Киеве и Ташкенте, Кишиневе и Фрунзе, Свердловске и Тбилиси, Новосибирске и Алма-Ате и многих других городах страны. Особая роль в совершенствовании идей Л. А. Чугаева принадлежит Институту общей и неорганической химии АН СССР — ведущему центру страны в области координационной химии.

Активная и плодотворная научная деятельность Л. А. Чугаева в тяжелые для нашей страны годы после Октябрьской революции имела большое политическое значение. Он был одним из тех, кто выбивал почву из-под ног злопыхателей, которые утверждали, что культурная и научная жизнь Советской России перестала существовать. Значительно позже выдающийся английский химик Джозеф Чатт напишет хорошие слова: «Возможно, было не случайным и то, что единственная страна, которая

посвятила значительную часть своих усилий в области химических исследований в 20-х и 30-х годах разработке координационной химии, была и первой страной, пославшей ракету на Луну» [70].

Сознавая, что сегодняшними успехами координационная химия во многом обязана идеям и трудам Л. А. Чугаева, мы отдаем ему дань глубочайшего уважения и признательности как одному из крупнейших русских ученых, отдавших все свои силы и талант служению науки и развитию производительных сил страны.

Литература

1. Чугаев Л. А. — ЖРФХО, 1904, 36, вып. 4, 452.
2. Чугаев Л. А. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906.
3. Чугаев Л. А. Сборник речей и докладов, посвященных его памяти. Л., 1924.
4. Мусин-Пушкин А. А. — Технологический журнал, 1804, 1, 19.
5. Багратион П. Р. — Bull. Acad. Imp. Sci. St. Peterburg, 1843, 2, N 9, 136; J. prakt. Chem, 1844, 31, 317.
6. Евреинов П. — Bull. Acad. Imp. Sci. St. Peterburg, 1844, 2, 269.
7. Раевский К. П. — Ann. Chim. Phys., 1849, 25, 332.
8. Базаров А. И. — ЖРФХО, 1873, 5, 144; 1874, 6, 213.
9. Вильм Ф. В. — ЖРФХО, 1884, 16, 247; 1892, 24, 235; 1893, 25, 507.
10. Клаус К. К. Избр. тр. по химии платиновых металлов. М., 1954.
11. Кистяковский В. А. — ЖРФХО, 1890, 22, 411; Z. Phys. Chem., 1890, 6, 97.
12. Werner A., Miolatti A. — Z. phys. Chem., 1893, 12, 35.
13. Менделеев Д. И. — ЖРФХО, 1870, 2, 91; Основы химии, ч. II. СПб., 1871.
14. Бутлеров А. М. Собр. соч., т. I. М., 1953.
15. Курнаков Н. С. Избр. тр., т. I. Л., 1938.
16. Флавицкий М. Ф. — ЖРФХО, 1893, 25, 223.
17. Морозов Н. А. — ЖРФХО, 1906, 38, 491.
18. Курилов В. В. К учению об аммиакатах в связи с общей классификационной проблемой в химии. Екатеринослав, 1905.
19. Меншуткин Б. Н. Об эффектах и других молекулярных соединениях бромистого и иодистого магния. СПб., 1907.
20. Плотников В. А. Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1947, 3, 20.
21. Чугаев Л. А. Избр. тр., т. III. М., 1962.
22. Звягинцев О. Е., Соловьев Ю. И., Старосельский П. И. Лев Александрович Чугаев. М., 1965.
23. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., 1966.
24. Эссен Л. Н. Геометрические изомеры платины и трансвлияние. М., 1969.
25. Черняев И. И., Муравейская Г. С. — Изв. сектора платины АН СССР, 1955, 31, 5.
26. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. Н. — ЖНХ, 1957, 1, 106.
27. Яцимирский К. Б. — ЖНХ, 1970, 15, 925.
28. Buslaew Ju. A., Kokunov Yu. V., Bochkaryova V. A., Shustorovich E. M. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1972, 34, 2861.

29. Чугаев Л. А. — Практическая медицина и физиотерапия. 1906, 3, 47.
30. Чугаев Л. А. Природа происхождения химических элементов в связи с новейшими исследованиями о распаде и об изотопии. Пг., 1923.
31. Замяткина В. М., Кукушкин Ю. Н., Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. Л., 1973.
32. Чугаев Л. А., Покровский В. П. — ЖРФХО, ч. хим., 1909. 41, вып. 3, 298.
33. Гринберг А. А. Физическая химия комплексных соединений. Избр. тр. М., 1972.
34. Комплексные соединения урана. Под ред. И. И. Черняева. М., 1964.
35. Щелоков Р. Н., Шульгина И. М., Черняев И. И. — ЖНХ, 1966, 11, 2652.
36. Щелоков Р. Н. — ДАН СССР, 1971, 197, 610.
37. Чугаев Л. А. — Изв. Ин-та по изучению платины, 1926, 4, 37.
38. Кукушкин Ю. Н. — ЖНХ, 1973, 18, 550.
39. Чугаев Л. А., Лебединский В. В. — Compt. rend., 1915, 161, 563.
40. Ramberg H. — Ber., 1907, 40, 2578.
41. Hofmann K. A., Bugge G., — Ber., 1907, 40, 1772.
42. Чугаев Л. А. Избр. тр., т. I. М., 1954.
43. Лебединский В. В., Головня В. А. — Изв. сектора платины АН СССР, 1939, 16, 57; 1945, 18, 38; 1948, 21, 50; 1948, 22, 168.
44. Головня В. А., Ни Цзя-цзянь. — ЖНХ, 1961, 6, 131.
45. Гринберг А. А., Гильденгершель Х. И. — Изв. сектора платины АН СССР, 1951, 26, 115.
46. Харитонов Ю. Я., Ни Цзя-цзянь, Бабаева А. В. — ДАН СССР, 1961, 141, 645.
47. Харитонов Ю. Я., Ни Цзя-цзянь, Бабаева А. В. — ЖНХ, 1962, 7, 21; 1962, 7, 997; 1963, 8, 34.
48. Харитонов Ю. Я. — В кн.: Колебательные спектры в неорганической химии. М., 1970, с. 139.
49. Stephenson N. C., — J. Inorg. Nucl. Chem., 1962, 24, 301.
50. Harris C. M., Stephenson N. C., — Chem. Ind., 1957, 6, 426.
51. Чугаев Л. А., Соколов В. — Ber., 1907, 40, 3461.
52. Чугаев Л. А., Соколов В. — Ber., 1909, 42, 55.
53. Чугаев Л. А. — Z. anorg. allgem. Chem. 1905, 46, 144.
54. Саввин С. Б. — ДАН СССР, 1969, 127, 1231.
55. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М., 1971.
56. Саввин С. Б., Петрова Т. В., Романов П. Н. — ЖАХ, 1971, 26, 297.
57. Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б. — ЖАХ, 1971, 26, 2172.
58. Чугаев Л. А., Пшеницын Н. К. — Изв. Ин-та платины, 1921, 2, 53.
59. Гринберг А. А., Птицын Б. В. — Изв. Ин-та платины, 1926, 4, 261.
60. Николаев А. В. — ДАН СССР, 1938, 20, 577.
61. Николаев А. В., Рубинштейн А. М. — Изв. сектора платины, АН СССР, 1948, 21, 126.
62. Шубочкин Л. К. — В кн.: Химия платиновых и тяжелых металлов. М., 1975, с. 90.

63. Кукушкин Ю. Н. — В кн.: Реакционная способность координационных соединений. М., 1976, с. 133.
64. Жаворонков Н. М., Рещиков П. М. — Ж. хим. пром-ти, 1933, **10**, № 8, 36.
65. Жаворонков Н. М. — Ж. хим. пром-ти, 1934, **11**, № 5, 24; 1939, **16**, № 10, 31; 1941, **18**, № 20, 10.
66. Жаворонков Н. М., Чагунава В. Т. — Ж. хим. пром-ти, 1940, **17**, № 2, 25.
67. Кендлин Дж., Тейлор К., Томпсон Д. Реакции координационных соединений переходных металлов. М., 1970.
68. Моисеев И. И. π-Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М., 1970.
69. Аспекты гомогенного катализа. Под ред. Р. Уго. М., 1973.
70. Современная химия координационных соединений. Под ред. Дж. Льюиса и Р. Уилкинса. Пер. с англ. Под ред. Я. К. Сыркина. М., 1963.
71. Исследования по теоретической и прикладной неорганической химии. Сборник, посвященный 50-летию Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР. М., 1971.
72. Вольпин М. Е., Шур В. Б. — ДАН СССР, 1964, **156**, 1102.
73. Вольпин М. Е. — Pure Appl. Chem., 1972, **30**, 607.
74. Allen A. D., Senoff C. W. — Chem. Commun, 1965, 621.
75. Шилов А. Е., Шилова А. К., Бородько Ю. Г. — Кинетика и катализ, 1966, № 7, 768.
76. Денисов Н. Т., Шувалов В. Ф., Шувалова Н. И., Шилова А. К., Шилов А. Е. — Кинетика и катализ, 1970, № 11, 813.
77. Chatt G. — Pure Appl. Chem., 1970, **24**, 425.

ТРУДЫ Л. А. ЧУГАЕВА ПО ХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Металлоаммиачные производные сукцинимида. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 1 IV 1904 г. — ЖРФХО, 1904, 36, вып. 4, 452—453.

Металлоаммиачные производные органических имидов. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 29 IV 1904 г. — ЖРФХО, 1904, 36, вып. 5, 613—616.

Über eine Reihe Komplexer Verbindungen des Succinimids. (Vorläufige Mitteilung). — Ber., 1904, 37, 1479—1481.

О металлических соединениях α-диоксимов. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 2, 243.

О соединениях никельсукцинимида с аминами жирного ряда. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 3, 357—358.

Циклические группировки в комплексных соединениях. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 3, 358—360.

Новый метод для определения конфигурации стереоизомерных оксимов. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 3, 360—361.

Новый ряд замещенных кобальтиаков. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 12 V 1905 г. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 5, 610—612.

О диоксиминокобальтиаках. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 IX 1905 г. — ЖРФХО, 1905, 37, вып. 7, 956—958.

Über Komplexe Verbindungen der α-Dioxime. — Z. anorg. Chem., 1905, 46, 144—169.

Über ein neues empfindliches Reagens auf Nickel. — Ber., 1905, 38, 2520—2522.

Über Komplexe Verbindungen organischer Imide. Succinimidkupferderivate. — Ber., 1905, 38, 2899—2914.

Исследования в области комплексных соединений. М., 1906, 1—152. *Докторская диссертация.*[1]

О кобальтиамминнитритодиметилглиоксимине. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 I 1906 г. — ЖРФХО, 1906, 38, вып. 1, 7.

О комплексных соединениях α-бензоилпиридиноксима. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 I 1906 г. — ЖРФХО, 1906, 38, вып. 1, 7—9.

О соотношении между химической природой аминов и способностью их к образованию комплексных соединений. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 I 1906 г. — ЖРФХО, 1906, вып. 1, 38, 9—12.

О биуретовой реакции. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 IX 1906 г. — ЖРФХО, 1906, 38, вып. 7, 1083—1085.

Über Kobaltidioximine. I. (IV Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1906, 39, 2692—2702.

Über Komplexe Verbindungen organischer Imide: Succinimidnickel Derivate. (V Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1906, 39, 3190—3201.

Zur Kenntniss der Dioximine und ähnlicher Verbindungen. — Ber., 1906, 39, 3382—3389.

Исследования в области комплексных соединений. I. Комплексные соединения органических имидов. — ЖРФХО, 1907, 39, вып. 8, 1262—1323.

Einige Bemerkungen über die Ringbildung bei Komplexverbindungen. — J. prakt. Chem., 1907, 2, 76, 88—93. *Статья 1.*

---

[1] Курсивом выделены работы, вошедшие в настоящее издание. — *Прим. ред.*

Über den Einfluss der Ringbildung auf den Beständigkeitsgrad von Komplexverbindungen. (Auszug aus der Schrift: Untersuchungen über Komplex Verbindungen. M., 1906). — J. prakt. Chem., 1907, **75**, 153—168.

Über relative Beständigkeit einiger Metallaminverbindungen. (VII Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1907, **40**, 173—181.

Über einige Komplexverbindungen des Oxalendiamidoxims. (VIII Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1907, **40**, 181—185. (In Gemeinschaft mit J. Surenjanz).

Sur une méthode sensible pour la recherche du nickel en presence du cobalt. — Compt. rend., 1907, **145**, 679—681.

Über Komplexverbindungen organischer Imide. (IV Mitteilung über Komplexverbindungen). Ein Beitrag zur Kenntnis der Biuret-Reaktion. — Ber., 1907, **40**, 1973—1980.

Über einige Komplexverbindungen des optisch-aktiven *l*-Propylendiamins. (X Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1907, **40**, 3461—3465. (In Gemeinschaft mit W. Sokolov). *Статья 2*.

Über Kobaltidioximine. II. (IX Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1907, **40**, 3498—3504.

Über eine Methode zur Konfigurationsbestimmung bei α-Dioximen. (XII Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1908, **41**, 1678—1684. *Статья 3*.

Über die isomeren Modifikationen des *p*-Tolildioxims und über ihr Verhalten gegenüber Komplexbildung. (XIII Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1908, **41**, 2219—2221. (In Gemeinschaft mit L. Spiro).

Über Komplexverbindungen organischer Disulfide. (XIV Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1908, **41**, 2222—2226.

Über eine neue Komplexsäure. (Studien über Kobaltidioximine III). (XV Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1908; **41**, 2226—2232.

Über das *d*-Propylendiamin und über einige Derivate der optisch-aktiven Propylendiamine. (XVI Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1909, **42**, 55—58. (In Gemeinschaft mit W. Sokolov). *Статья 4*.

Новый ряд комплексных кислот. — ЖРФХО, ч. х., 1909, **41**, вып. 2, 285—286. (Тр. Первого Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, состоявшегося с 20 по 30 декабря 1907 г.).

Исследование в области комплексных соединений. II. О соединениях, вызывающих биуретовую реакцию. — ЖРФХО, ч. хим., 1909, **41**, вып. 3, 166—184. *Статья 5*.

Исследование в области комплексных соединений. III. Металлические соединения α-диоксимов. — ЖРФХО, ч. хим., 1909, **41**, вып. 3, 184—252.

Исследования в области комплексных соединений. IV. О некоторых условиях образования комплексных соединений металлоаммиачного типа. — ЖРФХО, ч. хим., 1909, **41**, вып. 3, 253—287.

Исследование в области комплексных соединений. V. О неионизированных кобальтидиоксиминах. — ЖРФХО, ч. хим., 1909, **41**, вып. 8, 1332—1354; Тр. лаб. орган. и общей химии МВТУ, 1908, вып. 4, 1—20. *Статья 6*.

Исследование в области комплексных соединений. VI. О новом ряде комплексных кислот. — ЖРФХО, ч. хим., 1909, **41**, вып. 8, 1355—1368; Тр. лаб. орган. и общей химии МВТУ, 1908, вып. 5, 1—14. (Доложено на Первом Менделеевском съезде). *Статья 7*.

Исследование в области комплексных соединений. VII. О некоторых комплексах из ряда диоксиминов. — ЖРФХО, 1910, ч. хим., **42**, вып. 8, 1466—1487. (Совместно с А. Постниковым, И. Киреевым, Ив. Тищенко, Б. Афанасьевым). *Статья 8*.

О химическом строении комплексных соединений. Отдельный оттиск актовой речи в СПб. ун-те. СПб., 1910; Годовой отчет СПб. ун-та, СПб., 1910.

Über isomere Platinverbindungen organischer Sulfide. (XVII Mitteilung über Komplexverbindungen). — Ber., 1910, **43**, 1200—1205. (In Gemeinschaft mit W. Subbotin).

Sur des sels complexes de certains aminoacides. — Compt. rend., 1910, **151**, 1361—1363. (En collaboration avec E. Serbin). *Статья 9*.

Sur quelques composés complexes du bromure platineux et des sulfures organiques. — Compt. rend., 1912, 154, 33—35. (En collaboration avec D. Fraenkel).

Sur quelques composés complexes du chlorure platineux avec l'aminoacetal. — Compt. rend., 1912, 155, 1021—1023. (En collaboration avec B. Orelkine).

О диоксиминах родия. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 16 V 1913 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1913, 45, вып. 3, 669—670. (Совместно с В. В. Лебединским).

О комплексных азидах хрома. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 3 X 1913 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1913, 45, вып. 7, 1683—1684. (Совместно с В. М. Сеславиным).

О нитропруссидах и пикратах платиновосернистых оснований. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 XI 1913 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1913, 45, вып. 8, 1862—1863. (Совместно с В. Г. Хлопиным).

Об одном ряде комплексных соединений двухвалентной платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 XII 1913 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1913, 45, вып. 9, 2072—2073. (Совместно с П. Я. Теару).

Краткий предварительный отчет о работах по исследованию некоторых металлов платиновой группы и их соединений. М., 1913. 22 стр. *Статья 10.*

Zur Kenntnis der Komplexverbindungen des Rhodiums. — Z. anorg. Chem., 1913, 83, 1—7. (In Gemeinschaft mit W. Lebedinski).

Über die elektrische Leitfähigkeit einiger Platinverbindungen organischer Disulfide. — Z. anorg. Chem., 1913, 83, 8—26. (In Gemeinschaft mit A. Kobljanski).

Über Verbindungen des Platonitrits mit organischen Dithioäthern. — Z. anorg. Chem., 1913, 82, 401—419. (In Gemeinschaft mit W. Chlopin).

Über Komplexverbindungen organischer Sulfide mit vierwertigem Platin. — Z. anorg. Chem., 1913, 82, 420—425. (In Gemeinschaft mit J. Benewolensky).

Новая чувствительная реакция на железо и колориметрический метод его определения. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 10. IV 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 593. (Совместно с Б. П. Орелкиным).

Образование комплексных соединений в неводных растворах. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 10 IV 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 594.

О платиновых соединениях гидразина. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 V 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 632. (Совместно с М. С. Григорьевой).

Об одновалентном никеле. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 V 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 632. (Совместно с В. Г. Хлопиным).

Об электропроводности платиновых соединений моносульфидов в метиловоспиртовом растворе. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 V 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 632—633. (Совместно с Н. Владимировым).

Об электропроводности и абсорбции комплексных соединений платины с изонитрилами. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 V 1914 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 3, 633. (Совместно с И. Е. Орловым).

Новая чувствительная реакция на железо и колориметрический метод его определения. — ЖРФХО, ч. хим., 1914, 46, вып. 9, 1874—1876. (Совместно с Б. Орелкиным).

Über Platinverbindungen der Isonitrile. — Ber., 1914, 47, 568—573. (In Gemeinschaft mit P. Tearu). *Статья 11.*

Über Platinverbindungen der organischen Sulfide, welche den Salzen der ersten Base von Reiset analog sind. — Z. anorg. Chem., 1914, 86, 241—256. (In Gemeinschaft mit W. Chlopin).

Sur quelques composés du nickel monovalent. — Compt. rend., 1914, 159, 62—64. (En collaboration avec W. Chlopine).

Sur une méthode de préparation des composés complexes du platine bivalent. — Compt. rend., 1914, 159, 188—189.

The chemical constitution of dioximines. — J. Chem. Soc., 1914, **105**, 2187—2193.

Über Komplexverbindungen, welche zugleich Platin und Hydrazin enthalten. (Vorläufige Mitteilung). — Ber., 1914, **47**, 2446—2453. (In Gemeinschaft mit M. G r i g o r j e w a).

Über Platinverbindungen der Isonitrile, welche ein Cyanradikal enthalten. — Ber., 1914, **47**, 2643—2647. (In Gemeinschaft mit P. T e a r u). *Статья 12.*

О гидроксиламиновых соединениях платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 8 I 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 1, 201. (Совместно с И. И. Черняевым).

Новый способ получения солей Клеве. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 8 I 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 1, 201—202.

Новая реакция на соль Пейроне. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 II 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 1, 213.

Об аммиачных соединениях платонитрита. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 9 IV 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 757—758. (Совместно с С. С. Кильтыновичем).

Электропроводность аммиачных соединений платонитрита. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 9 IV 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 758. (Совместно с П. Н. Владимировым).

Sur deux séries de complexes dérivés du platine bivalent et correspondant à l'indice de coordination 6. — Compt. rend., 1915, **161**, 563—564. (En collaboration avec W. L e b e d i n s k i). *Статья 13.*

О теории Вернера. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 V 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 775—776.

О платиновых соединениях ацетонитрила. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 V 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 776. (Совместно с. В. В. Лебединским).

О новом ряде комплексных соединений платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 V 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 776—777. (Совместно с М. С. Сканави-Григорьевой).

Действие окислителей на комплексные соединения двухвалентной платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 V 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 3, 777—778. (Совместно с В. Г. Хлопиным).

О молекулярных перегруппировках у комплексных соединений. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 7 V 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим. 1915, **47**, вып. 3, 778. (Совместно с Н. К. Пшеницыным).

Об аквосолях двухвалентной платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 5 XI 1915 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1915, **47**, вып. 7, 1806. (Совместно с И. И. Черняевым).

A new method of preparing Chloro- and Bromotriamminoplatinous Haloids (Cleve's salts). — J. Chem. Soc., 1915, **107**, 1247—1250.

Sur la série des sels hydroxopentamminoplatiniques. — Compt. rend., 1915, **161**, 699—700. (En collaboration avec W. C h l o p i n e).

Sur la série des triamminoaquosels du platine bivalent $(Pt3NH_3H_2O)X_2$. — Compt. rend., 1915, **161**, 792—794. (En collaboration avec I. T s c h e r n j a e f f).

Une série nouvelle de composés du platine tetravalent (pentaamminochloroplatinique). — Compt. rend., 1915, **160**, 840—842. (En collaboration avec A. N. W l a d i m i r o f f).

Органические соединения в приложении к минеральному анализу. — В кн.: Сборник, посвященный Клименту Аркадьевичу Тимирязеву его учениками. М., 1916, с. 231—240. *Статья 14.*

Новая реакция на четырехокись осмия. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 27 IV 1917 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1916, **48**, вып. 8—9, 1956. (Совместно с И. И. Черняевым).

Новые комплексные соединения родия. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 27 IV 1917 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1916, **48**, вып. 8—9, 1955. (Совместно с В. В. Лебединским).

Действие аммиака и аминов на иодоплатиниты. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 27 IV 1917 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1916, **48**, вып. 8—9, 1955—1956. (Совместно с Н. К. Пшеницыным).

Чувствительная реакция на платину. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 12 V 1916 г.. — ЖРФХО, ч. хим., 1916, **48**, вып. 4, 1058.

О трехвалентной платине. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 12 V 1916 г. — ЖРФХО, 1916, ч. хим., **48**, вып. 4, 1058. (Совместно с И. И. Черняевым).

Sur une série nouvelle de composés platiniques analogues aux sels de Cossa. — Compt. rend., 1916, **162**, 43—45. (En collaboration avec W. Lebedinski). *Статья 15.*

Новая характерная реакция на осмий. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 15 II 1918 г. — ЖРФХО, 1917, **49**, вып. 7—9, 644.

О соединениях платины с ацетонитрилом. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 23 XI 1917 г. — ЖРФХО, 1917, **49**, вып. 7—9, 632—634. (Совместно с В. В. Лебединским).

Ammoniacal derivatives of platinous nitrite. — J. Chem. Soc., 1916, **109**, 1286—1295. (In collaboration with S. S. Kiltinovic).

Sur une base nouvelle complexe de l'osmium. — Bull. Soc. chim., 1918, **23**, 377—379.

Hydroxylamine platinum bases. — J. Chem. Soc., 1918, **113**, 884—897. (In collaboration with I. I. Tschernjaeff).

О назначении и задачах Института по изучению платины и других благородных металлов. — ЖРФХО, ч. хим., 1919, **51**, вып. 3—6, 183—193; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1920, **1**, I—II. *Статья 17.*

О гидразиновых соединениях платины. — ЖРФХО, ч. хим., 1919, **51**, вып. 3—5, 196—211; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1920, **1**, 14—29. (Совместно с М. С. Григорьевой). *Статья 18 (I).*

О гидроксиламиновых соединениях платины. — ЖРФХО, ч. хим., 1919, **51**, вып. 3—5, 211—231; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1920, **1**, 29—49. (Совместно с И. И. Черняевым). *Статья 18 (II).*

Исследование над комплексными соединениями платины. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, вып. 1—3, 47—63; вып. 4—6, 115—138; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1919, **2**, 51—89.

О некоторых молекулярных перегруппировках, наблюдаемых в ряду комплексных соединений платины. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, 47—63; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1921, **2**, 51—66. (Совместно с Н. К. Пшеницыным). *Статья 18 (III).*

Новый способ получения солей хлоро- и бромоплатотриамминового ряда (солей ряда Клеве). — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, вып. 4—6, 115—119; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1921, **2**, 66—70. *Статья 18 (IV).*

Об аммиачных соединениях платонитрита. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, 119—135; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1921, **2**, 70—86. (Совместно с С. Кильтыновичем). *Статья 18 (V).*

Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений платонитрита. — ЖРФХО. ч. хим., 1920, 52, 135—138; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1921, **2**, 86—89. (Совместно с Н. Владимировым). *Статья 18 (VI).*

Sur un nouveau procédé de préparation de certains composés complexes du platine et de ses analogues. — Bull. Soc. chim., 1919, 25, 234—237. *Статья 16.*

О пентамминовых соединениях платины. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 3 VII 1919 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, вып. 7—9, 419—423.

Новая реакция для определения иридия. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО, 3 VII 1919 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, **52**, вып. 7—9, 423—424.

Превращения в ряду производных осмиамовой кислоты. Сообщение на заседании Отделения химии РФХО 3 VII 1919 г. — ЖРФХО, ч. хим., 1920, 52, вып. 7—9, 424—425. (Совместно с Ф. Ф. Буткевичем).

Новый способ для открытия иридия в присутствии платины и других металлов платиновой группы. — Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике, 1920, 2, № 151, 118—119.

Об ацппентамминовых солях платины. — Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике, 1920, 2, № 152, 119—121.
О хлорпентамминовых соединениях платины. — Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике, 1920, 2, № 153, 121—122.
Новый способ получения гидроксопентамминовых солей платины. — Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике, 1920, 2, № 154, 122.
О новом ряде комплексных соединений четырехвалентной платины. — Сообщ. о науч.-техн. работах в Республике, 1920, 2, № 155, 122—123.
Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы. — Изв. Рос. ин-та прикл. химии, 1922, 1, 69—71.
Новый способ получения хлороплатинитов. — Изв. Рос. ин-та прикл. химии, 1922, 1, 94—96.
О новом ряде комплексных солей иридия, содержащих гидразин. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1923, 4, 52—54.
О комплексных сульфокислотах платины. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 44—47. (Совместно с С. Е. Красиковым).
Über komplexe Sulfosäuren des Platins. — Z. anorg. Chem., 1923, 131, 299—302. (In Gemeinschaft mit S. Krassikow).
Über eine neue Reihe von Iridium-Komplexsalzen, welche Hydrazin enthalten. — Ber. 1923, 56, 2067—2068.
О пентамминовых соединениях четырехвалентной платины. I. — ЖРФХО ч. хим., 1924, 55, вып. 1—4, 287—318; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 3, 36.
О новом ряде ацидоамидотетрамминовых производных четырехвалентной платины. — ЖРФХО, ч. хим., 1924, 55, вып. 1—4, 319—325; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 37—43.
Über komplexe Verbindungen des zweiwertigen Platins mit organischen Disulfiden und Polysulfiden. — Z. anorg. Chem., 1924; 135, 143—152. (In Gemeinschaft mit S. Ilјin). Verfasst von E. Fritzmann.
Über komplexe Verbindungen des Palladiums mit organischen Mono- und Disulfiden. — Z. anorg. Chem., 1924, 135, 153—160. (In Gemeinschaft mit Ch. Iwanoff). Verfasst von E. Fritzmann.
Über Leitfähigkeit einiger Verbindungen des Platins mit Thioäthern. — Z. anorg. Chem., 1924, 135, 385—391. (In Gemeinschaft mit W. Malzschewsky). Verfasst von E. Fritzmann.
Über Leitfähigkeit der Platinmonosulfidverbindungen in methylalkoholischer Lösung. — Z. anorg. Chem., 1924, 135, 392—400. (In Gemeinschaft mit N. Wladimiroff). Verfasst von E. Fritzmann.
Über Pentamminverbindungen des vierwertigen Platins. I.—Z. anorg. Chem., 1924, 137, 1—31.
Über eine neue Reihe Acidoamidotetramminderivate des vierwertigen Platins. II. — Z. anorg. Chem., 1924, 137, 401—406.
Über eine neue komplexe Base des Osmiums. — Z. anorg. Chem., 1925, 148, 65—68.
О новом комплексном основании осмия. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 48—51.
О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 55—60. Работы Л. А. Чугаева и учеников. Составил Э. Фрицман. *Статья 19.*
Об изомерных платиновых соединениях, образуемых органическими сульфидами (тиоэфирами). — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 60—73. (Совместно с В. Субботиным). Составил Э. Фрицман; Ber., 1910, 43, 1200. *Статья 19 (I).*
О некоторых комплексных соединениях бромистой платины и органических моно- и дисульфидов. (Совместно с Д. Френкель). — Изв. Ин-та по изуч. платины 1926, 4, 74—79. Составил Э. Фрицман; Compt. rend. 1912, 154, 33. *Статья 19 (II).*

О соединениях, образуемых платонитритом с органическими дитиоэфирами. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 79—100. (Совместно с В. Г. Хлопиным). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1913, 82, 401. *Статья 19* (*III*).

О платиновых соединениях органических сульфидов, аналогичных солям I основания Рейзе. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 100—117. (Совместно с В. Г. Хлопиным). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1914, 86, 241—256. *Статья 19* (*IV*).

О комплексных соединениях двухвалентной платины с органическими дисульфидами и полисульфидами. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 118—127. (Совместно с С. И. Ильиным). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1924, 135, 143—152. *Статья 19* (*V*).

О комплексных соединениях органических сульфидов с четырехвалентной платиной. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1927, 4, 127—135. (Совместно с И. Беневоленским). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1913, 82, 420—425. *Статья 19* (*VI*).

О комплексных соединениях палладия с органическими моно- и дисульфидами. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 136—143. (Совместно с Х. Ф. Ивановым). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1924, 135, 153—160. *Статья 19* (*VII*).

Об электропроводности некоторых платиновых соединений органических моносульфидов. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 146—152. (Совместно с В. Мальчевским). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1924, 135, 385. *Статья 19* (*VIII*).

Об электропроводности платиновых соединений моносульфидов в метиловоспиртовом растворе. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 153—158. (Совместно с Н. Владимировым). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1924, 135, 392—400. *Статья 19* (*IX*).

Электропроводность некоторых платиновых соединений органических дисульфидов. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 159—179. (Совместно с А. Г. Коблянским). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1913, 83, 3. *Статья 19* (*X*).

О реакциях окисления комплексных соединений платины. I. Окисление при помощи перекиси водорода и озона. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 5, 85—101. (Совместно с В. Г. Хлопиным). Составил Э. Фрицман; Z. anorg. Chem., 1926, 151, 253—268.

О платиновых соединениях гидразина и изонитрилов. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1926, 4, 299—305; Z. anorg. Chem., 1925, 148, 37—42. (Совместно с М. Скакави-Григорьевой и А. Позняк).

Zur Kenntnis des Osmium. III. Eine ausführliche Übersicht der Arbeiten von L. Tschugajeff über Osmium. — Z. anorg. Chem., 1928, 172, 213—233. (Verfasst von E. Fritzmann).

О некоторых комплексных соединениях хлористой платины с аминоацеталем. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 118—123. (Совместно с Б. П. Орелкиным).

О реакциях окисления комплексных соединений платины. II. Окисление при помощи персульфатов и свободного кислорода. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 124—137. (Совместно с И. И. Черняевым).

О природе четырехокиси осмия. Обзор работ Л. А. Чугаева по осмию. Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 138—143. Составил Э. Фрицман.

Комплексные производные четырехокиси осмия. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 143—144. (Совместно с И. И. Черняевым).

О солеобразующих свойствах четырехокиси осмия. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 144—150.

О новом комплексном основании осмия. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 159—160.

Превращение в ряду производных осмиамовой кислоты. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 159—160. (Совместно с Ф. Ф. Буткевичем).

Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 205—207.

Новый способ получения хлороплатинитов. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 207—209.

РАБОТЫ О Л. А. ЧУГАЕВЕ

Л. А. Чугаев. Сборник речей и докладов, посвященных его памяти. Под ред. акад. В. Н. Ипатьева. Л., 1924; Изв. Ин-та по изуч. платины, 1924, 3.

Фрицман Э. Светлой памяти Льва Александровича Чугаева. — Изв. Ин-та по изуч. платины, 1929, 7, 179.

Черняев И. И. Лев Александрович Чугаев (по личным впечатлениям). — Усп. химии, 1945, 14, 330.

Гринберг А. А. Роль и значение работ Л. А. Чугаева в развитии русской химии. — Вестн. ЛГУ, 1948, № 6, 128.

Волькенштейн М. В., Эфрос А. М. О работах Л. А. Чугаева в области оптически деятельных соединений. — Усп. химии, 1950, 19, 602.

Черняев И. И. О работах Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений. — В кн.: Л. А. Чугаев. Избр. тр., т. I. М., 1954, 5.

Пигулевский Г. В. Работы Л. А. Чугаева в области органической химии. — В кн.: Л. А. Чугаев. Избр. тр., т. II. М., 1955, 5.

Черняев И. И. Лев Александрович Чугаев. — В кн.: Люди русской науки. М., 1961, 558.

Пигулевский Г. В. Жизнь и деятельность Л. А. Чугаева. — В кн.: Л. А. Чугаев. Избр. тр., т. III. М., 1962, 5.

Звягинцев О. Е., Соловьев Ю. И., Старосельский П. И. Лев Александрович Чугаев. М., 1965.

Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. Л., 1968.

Щукарев С. А. Воспоминания о встречах с Л. А. Чугаевым. — В кн.: Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. Л., 1968.

Замяткина В. М., Кукушкин Ю. Н., Макареня А. А. Лев Александрович Чугаев. Л., 1973.

Кукушкин Ю. Н. К столетию со дня рождения Льва Александровича Чугаева. — ЖНХ, 1973, 18, 2595.

Голуб А. М. Важный этап развития координационной химии. (К 100-летию со дня рождения Л. А. Чугаева). — Укр. хим. журн., 1974, 40, 3.

Kauffman G. B. Terpenes to Platinum: The Chemical Carrer of Lev Aleksandrovich Chugaev. — J. Chem. Ed., 1963, 40, 656.

Kauffman G. B. The life and work of Lev Aleksandrovich Chugaev. — Platinum Metals Rev., 1973, 17, 144.

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абегг Р. (Abegg R.) 122, 123, 124, 292, 329, 341
Александер Г. 293, 294, 307—309, 311, 319, 320, 324
Андерсен А. (Andersen А.) 340
Анджели А. (Andgeli А.) 53, 76, 77, 111, 165
Анерт 281
Арделль Е. (Ardell Е.) 415, 416
Аррениус С. А. 423
Ауверс К. (Auwers К.) 71
Афанасьев Б. П. 220, 228, 232
Ашард 282

Бандровский Ф. 121
[Баудиш О.] Baudisch О. 270
Бауман Э. 159
[Бекман Э.] Beckmann Е. 72
Беллучи И. (Bellucci I.) 270, 413
Беневоленский И. 248, 253, 437
Берис Г. 75—77, 165
[Берл Е.] Berl Е. 224
[Бертло М.] Berthelot М. 149
Бертолле 282
Беслер М. 74
Биильман Е. (Biilmann Е.) 340
Био Ж. Б. 158
Блау Ф. 130
[Блечер К.] Blacher С. 61
Бломстранд Хр. (Blomstrand С. W.) 248, 257, 291, 326—328, 359—364, 369, 371, 386, 389, 408, 410, 422, 428, 440, 444
Блох К. (Bloch С.) 77, 78, 165
Бодлендер Г. 122, 123, 124, 292, 341
Больцман Л. 286
[Бредиг Г.] Bredig G. 148
Бредт Ю. 32
Брунк Р. 68, 234, 273
Брусов С. 195
[Бруни Г.] Bruni G. 238
[Брэдли Г.] Bradley Н. 270
[Брюкнер К.] Brückner С. 195
Буво Л. 78
Бугге Г. (Bugge G.) 257, 276
Буз М. 41
Бутлеров А. М. 285, 288

Валлах О. 32
Валь А. 78
Вальден П. И. 13, 158, 427
Вант-Гофф Я. Г. (Van't Hoff J. Н.) 158
[Вед Я.] Wade J. 61
Везе (Вэзе) М. 342, 343, 347
Вейбуль 359, 360, 423
Вернер А. (Werner А.) 8, 42, 52, 53, 56, 71, 72, 77, 78, 89, 90, 93, 103, 107, 125, 126, 129—132, 135, 152, 153, 158, 165—167, 190, 191, 193, 195, 196, 199, 205, 209, 221, 222, 224, 240, 243, 248, 251, 252, 255, 278, 288, 291, 292, 297, 299, 309, 312, 317, 327, 328, 341, 348, 353, 355, 356, 362, 366, 368, 421—423, 426, 427, 431, 440, 444—446
Вернер Е. А. 59
Вернер Ф. 176
Видеман Г. 172
Видман О. (Widmann О.) 74
Виланд Г. 76
Вильма 285
Винклер К. 229, 283
[Вислиценус И.] Wislicenus J. 195
Вители Г. (Witheley Н.) 156, 167
Владимиров Н. А. 336
Волластон У. 282
Вольберг А. 195, 199
[Вундер М.] Wunder М. 273

Габриэль С. (Gabriel S.) 59, 60
Гага Т. 154

Гандарин А. Л. 234
Ганш А. Р. (Ганч) 72, 109, 221
[Гарден А.] Harden A. 273
Гарриес К. 154
Гассман Г. (Gaßmann H.) 168, 169
[Гаутир А.] Gautier A. 61
Гереус 283
Герман Ф. 411
Герти Х. (Herty Ch.) 90, 131, 132, 421, 422, 427
Герц В. (Herz W.) 143
Ги 161
Гиббс Дж. 102
Гиттон 282
Гольдшмидт Г. (Goldschmidt H.) 71, 148
Горнец 158
Готье А. 161
Гофман Е. (Hoffmann E.) 74, 162, 267
Гофман К. А. (Hofmann K.) 142, 257, 276
[Грасси Л.] Grassi L. 270
Гроссман Г. (Гросман) (Grossmann H.) 145, 158, 270
Густавсон Г. 326

Даммер О. 9
Д'Арсе Ф. 11
Деберейнер И. В. 283
Дебрэ 283
Девилль 283
Дезен В. 11
Демьянов Н. Я. 326
[Денигер Г.] Deniger G. 270
Джонс Х. О. (Jones H. O.) 270, 427
[Дитц] Diets 281
Дьяконов И. 246
Делепин М. (Delepine M.) 270, 291, 337
Дюгем П. 189

[Емиш Ф.] Emisch F. 271
[Енох С.] Enoch C. 61
Еше Б. А. 89

Жанетти 282
Жерар Ш. 11, 58

Зайцев А. М. 289
[Зальхер П.] Salcher R. 148
Земмлер 32
Зелинский Н. Д. 289
Зиллер Э. 204, 210, 216, 218, 221

Иванов Х. Ф. 254
Иергенсен С. (Jörgensen S.) 8, 79, 125, 128, 141, 145, 146, 147, 152, 158, 189, 190, 193, 197, 198, 203, 246, 252, 276, 278, 291, 298, 310, 311, 313, 324, 328, 341, 356, 360
Изамбер 121
Ильинский М. 155, 270
Ипатьев В. Н. 289

[Казанев П.] Cazeneuve P. 270
Карасев 154
Кариус 357
Каррара 427
Карсон К. 142
[Кастль Я.] Kastle J. 117
Кекуле Ф. 7, 288
[Керман Ф.] Kehrmann F. 45
[Кестер А.] Köster A. 72
Кефод 147
Кижнер Н. М. 326
Кизерицкий Р. 13, 61
Кильтынович С. 279, 354
Киреев И. 220
Кирмрейтер Г. 293, 294
Класон П. (Klason P.) 248, 327, 328, 338, 341, 359, 361—364, 422—424, 426, 428, 444
Клаус К. 285
Клеве П. 278, 291, 338, 341, 360, 399
Knич 283
Кнорре Г. (Knorre G.) 155, 270
Коблянский А. Г. 252, 384
Комсток В. (Comstock W. J.) 60, 61
Коновалов Д. П. 330
[Конрад М.] Conrad M. 195
Косса А. 338, 341
Костанецкий С. (Kostanecki St. W.) 157
[Краус К.] Kraus C. A. 12
[Краут К.] Kraut K. 273
Крукс У. 284
Крюсс Г. 44
Курилов В. В. 59, 130, 141
Курнаков Н. С. 44, 52, 121, 125, 129, 285, 289, 335
Курциус Т. 10, 136

Ланг Дж. 142, 145, 342, 343, 348, 351, 352
Ландольт Г. (Landolt H.) 158, 171
Ландсберг М. 11, 12, 58, 59
Лебединский В. В. 246, 278, 280, 399
Лей Г. (Ley H.) 13, 26, 27, 176, 179, 181, 182, 229, 238, 243
Лендаль Г. 359
Ле-Шателье А. Л. 283, 290
[Лефельд Р. А.] Lehfeld R. A. 211
Либерман К. 157
Либих Ю. 283

Лиль, де 282
Ломоносов М. В. 286
Лоран А. 11, 58
Лоссен В. 293, 294, 307, 308, 309, 319
Луар А. (Loar A.) 359
Ляхович Б. 121, 124, 125, 141, 143, 145, 148

Магнус Г. Г. 146, 341
Мальчевский В. 252, 428, 429
[Манкар Д.] Mancair D. S. 164
Марбург Е. 142
Марквальд В. 150, 169
Мейер В. (Meyer V.) 62, 71, 195, 289
Мейер Л. 123
Менделеев Д. И. 288, 446
Меншуткин Н. А. 11, 59
Миолати А. (Miolati A.) 89, 93, 131, 132, 353, 355, 413, 421, 427
Михаэль А. 61
[Молини] Molinie 281
Морво, де 282
[Муассан Г.] Moissan H. 67
Мусин-Пушкин А. А. 284
[Мюллер В.] Müller W. 270

Нернст В. 284
Неф Дж. У. 61
Нильсон Л. 342, 374

[Оддо Б.] Oddo B. 270
Одеман 171
Онифриади 247
Орелкин Б. П. 273

Пааль К. 290
Паллетье 282
Пейроне М. 152, 341
Петрен 255
Пинеруа Е. 67
Плотников В. А. 427
Покровский В. П. 78, 233
Постников А. Н. 99, 206, 220
Пфейффер П. (Pfeiffer P.) 126, 127, 131, 153, 158, 168, 169, 222, 348
Пшеницын Н. К. 279

Раевский К. П. 285
[Райценштейн Ф.] Reitzenstein F. 141, 145
Рамберг Л. 229, 257, 261, 262, 276
Рейзе Ю. 141, 341
[Робинсон] Robinson 270
Розе 102
Рубцов П. 12
Руделиус 359
Румянцев 247

Саккинген 282
Саханов 427
Седербаум К. 85
Семпер Л. 111
Сербин Е. 243
Скобликов 285
Смолка А. 136
Соколов В. 168
Спринг В. 66
Струве 285
Субботин В. 248, 327, 369, 428, 435
Суреньянц Я. С. 89, 120, 136, 147

[Тавел И.] Tavel J. 61
[Тарюжи Н.] Tarugi N. 270
Теару П. Я. 399
Тиле И. (Thiele J.) 119, 137
Тищенко Ив. 193, 220, 233, 234
[Тойхерт Р.] Teuchert R. 11
[Тюрингер В.] Thüringer V. 273

Уайтли М. А. 85
Уилер Г. (Wheeler H. L.) 60, 61
Уленгут Р. (Uhlenhuth R.) 270, 307, 308, 309

Фаворский А. Е. 326
[Фелинг Д.] Fehling D. H. 326
[Фельт В.] (Feldt W.) 224
Фенстра Р. 205
[Фентон Х.] Fenton H. J. H. 270
Филлипс Ф. (Phillips F.) 415, 416, 419
Флавицкий Ф. М. 66
Фокин С. А. 289
[Форнара К.] Fornara C. 238
[Франклин Е.] Franklin E. C. 12
Фреми Э. 102
Френкель Д. 246, 248, 408, 413
Фрицман Э. Х. 254, 255, 428
Фричше Ю. 285

[Хехт В.] Hecht W. 195
Хлопин В. Г. 248, 250, 260, 428
Хозинский Н. И. 111, 163, 164

Челинцев В. В. 142
Чичибабин А. Е. 115, 116

Шаббано 282
Шифф Г. (Schiff H.) 138, 139, 172, 173, 176, 180, 183
Шлезингер Н. 22
Шрадер Ф. 136
[Штефан Ц.] Stephan C. 294
Штирлин Р. (Stierlin R.) 74, 163
[Шток А.] Stock A. 45
Шютце М. 44

Эйлер Г. (Euler H.) 123, 124, 148, 149, 150
Эльтеков А. П. 326
Эмих Ф. (Emich F.) 136, 271
Энебуске К. (Enebuske C. J.) 257, 326, 327, 359, 362, 363, 410
Эфраим 341
Эшвейлер В. 147

Якоби Б. С. 285
[Якобсон П.] Jacobson P. 195
[Яннаш П.] Jannasch P. 294

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

От редакции 5

Исследования в области комплексных соединений. (*Докторская диссертация*) 7

Введение 7

Глава I. Комплексные соединения органических имидов 8

Глава II. Металлические соединения α-диоксимов 62

Глава III. О некоторых условиях образования комплексных соединений металлоаммиачного типа 120

Заключение 150

СТАТЬИ

1907

1. **Несколько замечаний об образовании циклов при комплексообразовании** 153

2. **О некоторых комплексных соединениях оптически активного *l*-пропилендиамина.** (*Совместно с В. Соколовым*) 158

1908

3. **О методах определения конфигурации α-диоксимов** 162

1909

4. **О *d*-пропилендиамине и о некоторых производных оптически активных пропилендиаминов.** (*Совместно с В. Соколовым*) 168

5. **О соединениях, вызывающих биуретовую реакцию** 172

6. **О неионизированных кобальтидиоксиминах** 189

7. **О новом ряде комплексных кислот** 208

1910

8. **О некоторых комплексах из ряда диоксиминов** 220

I. О комплексном кобальтиаке, содержащем пиридин и остаток диметилглиоксима. (*Совместно со студентом А. Постниковым*) . . 220

II. О солях комплексного кобальтидигидроксиламинодиметилглиоксимина. (*Совместно со студентом И. Киреевым*) 224

III. О комплексных соединениях, образуемых метилглиоксимом. (*Совместно со студентом Ив. Тищенко*) 225

IV. О действии кислот на диоксимины никеля. (*Совместно с Б. П. Афанасьевым*) 232

9. **О комплексных солях некоторых аминокислот.** (*Совместно с Е. Сербиным*) 238

1913

10. **Краткий предварительный отчет о работах по исследованию некоторых металлов платиновой группы и их соединений** 241

1914

11. **О соединениях платины с изонитрилами.** (*Совместно с П. Я. Теару*). 257

12. **О соединениях платины с изонитрилами, содержащими радикал циана.** (*Совместно с П. Я. Теару*) 262

1915

13. **О двух рядах комплексных соединений двухвалентной платины, отвечающих координационному числу шесть.** (*Совместно с В. Лебединским*) 267

1916

14. **Органические соединения в приложении к минеральному анализу** . . . 269

15. **О новом ряде соединений платины, аналогичных солям Косса.** (*Совместно с В. Лебединским*) 276

1919

16. **О новом способе получения некоторых комплексных соединений платины и ее аналогов** 278

17. **О назначении и задачах Института по изучению платины и других благородных металлов** 281

18. **Исследование над комплексными соединениями платины** 291

Введение 291

I. О гидразиновых соединениях платины. (*Совместно с М. С. Григорьевой*) 293

II. О гидроксиламиновых соединениях платины. (*Совместно с И. И. Черняевым*) 307

1920

18. **Исследование над комплексными соединениями платины** (*продолжение*) 326

III. О некоторых молекулярных перегруппировках, наблюдаемых в ряду комплексных соединений платины. (*Совместно с Н. К. Пшеницыным*) 326

IV. Новый способ получения солей хлоро- и бромоплатотриамминового ряда (солей ряда Клеве) 338

V. Об аммиачных соединениях платонитрита. (*Совместно с С. С. Кильтыновичем*) 341

VI. Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений платонитрита. (*Совместно с Н. А. Владимировым*) 353

1926

19. **О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами** 356

Химическая часть

I. Об изомерных платиновых соединениях, образуемых органическими сульфидами (тиоэфирами). (*Совместно с В. Субботиным*) . . 359

II. О некоторых комплексных соединениях бромистой платины и органических моно- и дисульфидов. (*Совместно с Д. Френкель*) 369

III. О соединениях, образуемых платонитритом с органическими дитиоэфирами. (*Совместно с В. Г. Хлопиным*) 373

IV. О платиновых соединениях органических сульфидов, аналогичных солям I основания Рейзе. (*Совместно с В. Г. Хлопиным*) 388

V. О комплексных соединениях двухвалентной платины с органическими дисульфидами и полисульфидами. (*Совместно с С. И. Ильиным*) 401

VI. О комплексных соединениях органических сульфидов с четырехвалентной платиной. (*Совместно с И. Беневоленским*) 408

VII. О комплексных соединениях палладия с органическими моно- и дисульфидами. (*Совместно с Х. Ф. Ивановым*) 415

Физическая часть. (Молекулярная электропроводность)

VIII. Об электропроводности некоторых платиновых соединений органических моносульфидов. (*Совместно с В. Мальчевским*) . . 422

IX. Об электропроводности платиновых соединений моносульфидов в метиловоспиртовом растворе. (*Совместно с Н. Владимировым*) 427

X. Электропроводность некоторых платиновых соединений органических дисульфидов. (*Совместно с А. Г. Коблянским*) . . . 430

Общие выводы 444

ПРИЛОЖЕНИЯ

Комментарии 447

Жаворонков Н. М. Научное наследие Льва Александровича Чугаева 455

Труды Л. А. Чугаева по химии комплексных соединений 471

Работы о Л. А. Чугаеве 479

Именной указатель 480

Лев Александрович Чугаев

ХИМИЯ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Утверждено к печати
Редакционной коллегией серии «Классики науки»

Редактор издательства *В. А. Поздышева*
Художник *Д. С. Данилов*
Технический редактор *А. П. Чистякова*
Корректоры *М. А. Алексеева, Г. М. Алымова*
и *Е. А. Гинстлинг*

ИБ № 8279

Сдано в набор 16.05.78. Подписано к печати 15.01.79. М-26826. Формат $70 \times 90^1/_{16}$. Бумага типографская № 1. Гарнитура обыкновенная. Печать высокая. Печ. л. $30^1/_2+1$ вкл. ($^1/_8$ печ. л.)=35.82 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 34.27. Тираж 2250. Изд. № 6933. Тип. зак. 286.
Цена 4 р.

Издательство «Наука», Ленинградское отделение
199164, Ленинград, В-164, Менделеевская лин., 1

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства «Наука»
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12



Проф. Л. Чугаев

Л. А. ЧУГАЕВ

ХИМИЯ
КОМПЛЕКС-
НЫХ
СОЕДИНЕ-
НИЙ

